

N° d'ordre : 141

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

par

Georges POILANE

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Utilisation de quelques composés chlorés
dérivés du butyne diol en synthèse organique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Décembre 1954
devant la Commission d'examen

Jury : MM. M. PRETTE

Président

J. COLONGE

R. PÂRIS

} Examinateurs

1954

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON
(mention Sciences)

par

GEORGES POILANE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

-----:-----

Première Thèse

UTILISATION DE QUELQUES COMPOSÉS CHLORÉS DÉRIVÉS DU BUTYNE DIOL
EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Soutenues le 21 Décembre 1954 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTE

Président

J. COLONGE

)

R. PÂRIS

)

Examineurs

=====



Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANÉY

MM. MEUNIER L.
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie	MM. COURTY ,	Chimie-Physique
DOUIN ,	Botanique	AUMERAS ,	Chimie
SOLLAUD ,	Zoologie	COLONGE ,	Chimie
DEJARDIN,	Physique générale	PARIS ,	Chimie minérale
EYRAUD ,	Calcul diff. & int.	MALECOT ,	Mécanique rat.
THIBAUD ,	Physique atomique	MENTZER ,	Chimie biol.
THORAL ,	Géologie	JANIN ,	Physique
DOEUVRE ,	Chimie organique	BERNARD ,	Physique
CORDIER ,	Physiologie	VIRET ,	Géologie
PRETTRE ,	Chimie industrielle	MOUSSA ,	Physique
KUHNER ,	Botanique		

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. NIGON ,	Zoologie	MM. CUEILLERON,	Chimie
WAUTIER ,	Zoologie	BOUTILLIER,	Minéralogie
BRACONNIER,	Mathématiques		

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY ,	Astro. & Phys. Sup.	MM. CHOPIN ,	Chimie biol.
GARRIGUES ,	Botanique	STRIFFLING,	Météorologie
Mme FIASSON ,	Zoologie	DAVID ,	Géologie
MM. GAUTHIER H,	Géologie	MAZENOT ,	Géologie
MESNARD ,	Physique	MURET ,	Botanique
PENNANEAC'H,	Mathématiques	FIASSON ,	Zoologie
GAUTHIER J,	Chimie	TRANCHAT ,	Physique

Secrétaire

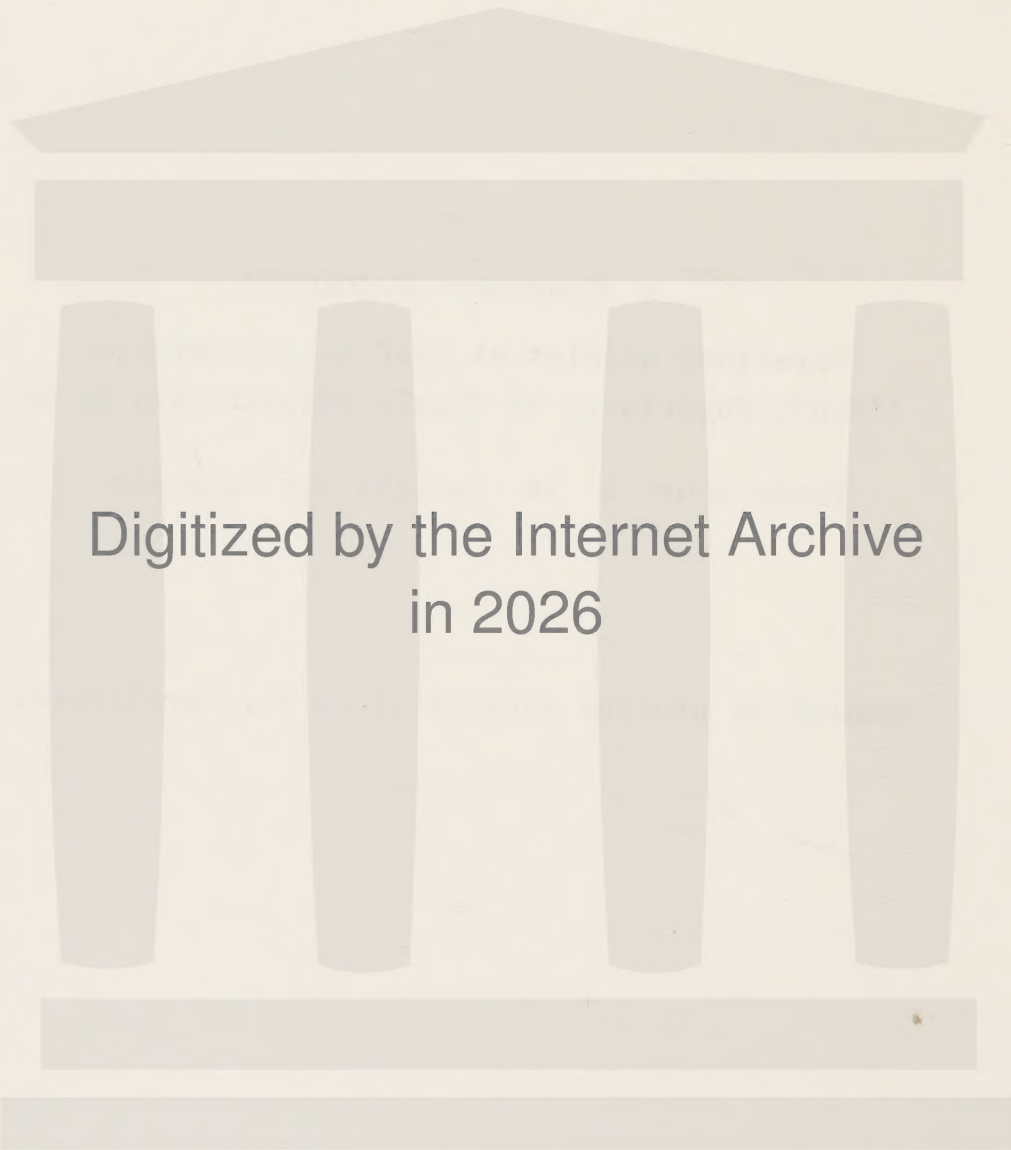
M. ROUX

A Monsieur J.COLONGE

Directeur adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage de profond respect et de vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0016

A MON PERE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1952 à 1954 aux laboratoires de chimie organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Avant tout, nous désirons adresser à Monsieur le Professeur J.COLONGE nos remerciements les plus sincères pour la bienveillante attention avec laquelle il a toujours su guider nos recherches.

Qu'il nous soit également permis de remercier Monsieur le Professeur M.PRETTRE qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider ce Jury et Monsieur le Professeur P^ARIS qui a accepté d'y prendre part.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC dont l'aide matérielle nous a permis la réalisation de ce travail et tout particulièrement à Monsieur le Professeur PAUL.

Enfin nous ne saurions oublier ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie dont les conseils nous ont été si précieux ainsi qu'à tous nos camarades qui nous ont si souvent rendu service.

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé dans cette étude de mettre en oeuvre quelques dérivés halogénés non saturés et plus particulièrement d'étudier le comportement de ces dérivés avec les composés sodables et les composés organo-magnésiens mixtes.

Notre travail comprendra cinq parties principales:

I- Etude de la réactivité de quelques dérivés chlorés.

II- Etude du dichloro-1-4 butyne-2

- 1) condensation avec les esters acétylacétiques sodés.
- 2) condensation avec les cétones sodées.

III- Etude du chloro-4 butyne-2 ol-1.

- 1) condensation avec les phénates alcalins
- 2) condensation avec les amines secondaires

IV- Etude du chloro-4 butène-2 ol-1

- 1) condensation avec les composés organomagnésiens mixtes.
- 2) condensation avec le phénate de sodium.
- 3) condensation avec l'acétylacétate d'éthyle.

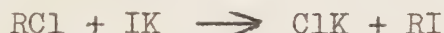
V- Condensation du dichloro-1-4 butène-2 avec les cétones sodées.

CHAPITRE PREMIER

Réactivité des atomes de chlore des dérivés employés

INTRODUCTION

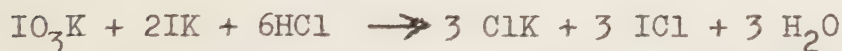
Nous avons employé la technique de CONANT et KIRNER, (1) qui utilisent la réaction :



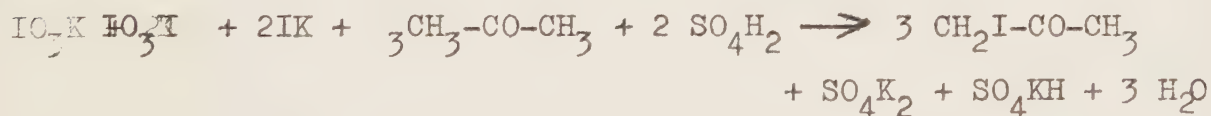
en milieu **acétone** anhydre.

Après différents temps de réaction à une température donnée, on détermine la quantité de chlorure transformé en titrant l'excès d'iodure de potassium par une solution d'iodate de potassium.

En présence d'un excès d'acide, nous avons les réactions:



ou



MODE OPERATOIRE

On place dans un tube de verre de 15mm de diamètre et 20cm de long, soudé à une extrémité 5 cm³ d'une solution d'iodure de potassium dans l'acétone anhydre (1,660 g dans 250 cm³ d'acétone).

On introduit dans le tube une ampoule scellée contenant exactement 0,001 molécule de dérivé chloré. On scelle le tube, en refroidissant sa base par un mélange glace-acide chlorhydrique.

Les tubes sont placés pendant quelques minutes dans un

thermostat, on brise les ampoules et on laisse réagir. Au bout d'un certain temps, on brise le tube scellé et on verse le contenu dans un flacon bouché émeri contenant de la glace (10 à 20 g) et 50 cm³ d'acide sulfurique 5N. On titre par une solution d'iodate de potassium 0,0025m de I₂K par litre (535 mmg par litre : 40 cm³ d'iodate sont équivalents à 5 cm³ de la solution d'iodure de potassium) en présence d'empois d'amidon. On titre jusqu'à ce que la solution d'iodate ne colore plus le milieu.

CALCULS

La constante de vitesse est calculée en appliquant l'équation du second ordre :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x)$$

a et b étant les concentrations initiales en chlorure et iodure
x - la diminution de concentration du chlorure et du iodure

ce qui nous donne

$$kdt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{(a-b)} \cdot \frac{a-b}{(a-x)(b-x)}$$

soit

$$kdt = \frac{dx}{a-b} \cdot \frac{(a-x) - (b-x)}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

en intégrant :

$$kt = \frac{1}{a-b} \cdot L \frac{a-x}{b-x} + C$$

pour t = 0 x = 0 C = $-\frac{1}{a-b} L \frac{a}{b}$

soit

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot L \frac{(a-x)}{(b-x)} \cdot \frac{b}{a} \quad (1)$$

Or, on a :

$$\begin{aligned} a &= 0,001 \\ b &= 0,0002 \text{ soit } a = 5b \end{aligned}$$

d'où :

$$k = \frac{1}{4tb} \cdot L \frac{5b - x}{b-x} \cdot \frac{1}{5} = \frac{1}{4tb} \cdot L \frac{5 - \frac{x}{b}}{5(1 - \frac{x}{b})}$$

En posant $\frac{x}{b} = z$ et en passant aux logarithmes décimaux, on a :

$$K = \frac{1}{4tb} \cdot \log. \frac{5 - z}{5(1-z)}$$

Nous avons déterminé cette constante pour le chloro-4 butyne-2 ol-1, le chloro-4 butène-2 ol-1 et le dichloro-1-4 butyne-2.

Les mesures ont été effectuées à 25°.

1 - le chlorobutynol

$$0,001 M = 104,5 \text{ mg.}$$

Temps en heures	0,906	1,05	1,30	1,41	1,6
$10^{+6} \cdot x$	63	715	845	875	955
$\frac{x}{b}$	0,315	0,3575	0,4225	0,4375	0,4775
K	0,193	0,188	0,190	0,185	0,178

$$\text{moyenne } K = 0,187$$

exprimée en molécule par litre et par seconde:

$$k \cdot 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} = 57$$

2 - le chloro buténol

$$0,001 M = 106,5 \text{ mg}$$

Temps en heures	0,911	1,016	1,18	1,46
$10^3 K$	20,5	18	18	15,5
$10^{+7} x$	975	1,1	1,1	1,225
$\frac{x}{b}$	0,4875	0,55	0,55	0,6125
K	0,333	0,359	0,316	0,341

$$\text{moyenne } K = 0,337$$

exprimée en molécule par litre et en seconde :

$$K \cdot 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} = 103$$

3 - Dichlorobutyne

Nous avons appliqué la formule (1) en exprimant les concentrations en molécules par litre et le temps en secondes :

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot L \cdot \frac{b(a-x')}{a(b-x)}$$

x' la diminution de concentration en chlorure est égale à $\frac{x}{2}$

$a = 0,1$ mole/litre
 $b = 0,04$ - -

61,5 mg

Temps en secondes	0	3 000	4 740	5760	7320
x	0	0,0159	0,0188	0,0230	0,0245
$b - x$	0,04	0,0241	0,0212	0,0170	0,0155
x'	0	0,00795	0,0094	0,0115	0,01225
$a - x'$	0,1	0,0920	0,0906	0,0885	0,0877
VIO_3K	40	24,1	21,2	17	15,5
$K \cdot 10^5 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		225	188	200	181

moyenne :

$$K \cdot 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} = 198$$

De cette étude, nous pouvons conclure que le chlorobuténol est plus réactif que le chlorobutynol. D'autre part, CONANT et KIRNER (1) donnent pour le chlorure d'allyle $K = 0,288$. Nous pouvons donc constater que le chlorobuténol présente une réactivité légèrement plus élevée que le chlorure d'allyle. Mais, si l'on compare le chlorobutynol et le chlorure de propargyle $K = 187$ et $K = 700$ (2), il est clair que ce dernier est très fortement plus réactif que le chlorobutynol.

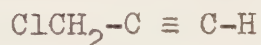
DEUXIEME CHAPITRE

Le dichloro-1-4 butyne-2



Il n'existe que fort peu d'halogénures d'alcoyles acétyléniques dont l'emploi en synthèse organique soit aisé.

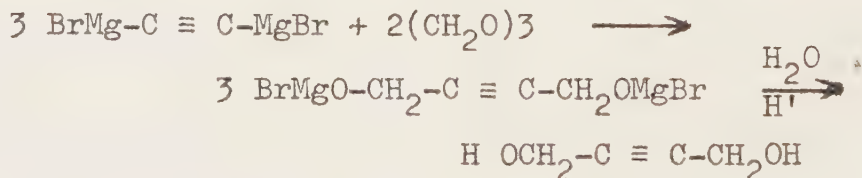
Nous citerons cependant le chlorure de propargyle



que MM. COLONGE et GELIN (2) ont condensé avec les dérivés sodés des cétones, des esters maloniques, des esters acétylacétiques et sur les phénates alcalins.

En effet ces halogénures ne sont préparés facilement et avec des rendements acceptables qu'à partir des alcools acétyléniques correspondants. Or, il n'y a que quelques années que l'industrie est à même de fournir de tels composés. Et par le passé, la préparation de ces alcools était si délicate et peu commode qu'il n'était pas possible de songer à les transformer en dérivés halogénés.

Ainsi le butyne-2 diol-1-4 $\text{HOCH}_2\text{-C} \equiv \text{C-CH}_2\text{OH}$, notre produit de départ fut préparé pour la première fois par JOZITSCH en 1936.(3) Cet auteur condensa le trioxyméthylène sur le dérivé dimagnésien mixte de l'acétylène en milieu étheré suivant le schéma :



Dans cette préparation, le diol était assez difficilement extractible, LESPIAU (4) et DUPONT (5) améliorèrent le procédé.

Ensuite LESPIAU (6) en 1914, isola ce composé après avoir fait réagir la poudre de zinc sur le dibromo-2-3 butène-2 diol-1-4



Actuellement depuis les travaux de REPPE et de ses collaborateurs en 1938 (7), l'I.G.E. FARBEN prépare industriellement le butyne diol en condensant le formol sur l'acétylène en présence d'acétylure cuivreux:



Le produit qui nous est ainsi livré est un liquide noir, visqueux, contenant environ 33% de butyne diol de point de fusion $F = 58^\circ$.

Ainsi, depuis 1940, la chimie du butyne diol ne cesse de s'enrichir. Nous nous limiterons aux halogénures et plus particulièrement au dichloro-1-4 butyne-2.

Dichloro-1-4 butyne-2



Bibliographie

A.W.JOHNSON (8) fut le premier à réaliser la synthèse de ce corps. Il en fit une étude complète en étudiant différents agents de chloruration tels que : le chlorure de thionyle SOCl_2 , l'oxychlorure de phosphore POCl_3 , le trichlorure et le pentachlorure de phosphore. Il prépara de même le dibromure par l'action de PBr_3 et le diiodure par action de l'iodure de potassium sur le dichloro- et dibromo-1-4 butyne-2.



Pour le dichloro-1-4 butyne-2, les rendements varient suivant la méthode de 70 à 85%.

A.W.JOHNSON (8) ayant préparé ce dérivé le condensa avec l'éthylate de sodium, les phénates alcalins, l'ammoniaque, les amines primaires, secondaires et tertiaires, le sulfocyanure d'ammonium et le dérivé sodé du malonate d'éthyle, mais ne put pas en faire le magnésien.

R.Ya.LEVINA, Yu.S.SHABAROV et V.R. SKVARCHENKO (9) et Theo HERBERTZ (10) condensent le dichloro-1-4 butyne-2 avec les magnésiens mais obtiennent de faibles rendements en hydrocarbures acétyléniques.

J.B.ARMITAGE, E.R.H.JONES et M.C.WHITING (11) transforment

ce composé en diacétylène par action de l'amidure de sodium dans l'amménac liquide.



et condensent ce diacétylène avec les halogénures d'alcoyles, les aldéhydes et les cétones.

W.M.SCHUBERT, Th.H.LIDDICOET et W.A.LANKA (I2) transforment par le zinc le dibromobutyne en butatriène.

M.M. FRASER et R.A.RAPHAEL (I3) synthétisent l'histamine en condensant le dichlorobutyne avec l'orthophtalimide potassé.

Nous citerons enfin la thèse de G.GRESSIER(I4) qui condensa le dichlorobutyne avec l'acétylacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle sans signaler de résultats intéressants.

Après cette énumération, on peut voir que les possibilités d'emploi du dichloro-butyne sont loin d'être épuisées. Nous avons, pour notre part, étudié la condensation avec les esters acétylacétiques et les cétones sodées.

Préparation du dichloro-1-4 butyne-2

Principe :

Nous avons adopté la technique de A.W.JOHNSON (8) au chlorure de thionyle en présence de pyridine :



La pyridine fixe l'acide chlorhydrique formé.

Appareil

Nous avons utilisé un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un tube à dégagement.

Mode opératoire

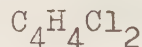
On place dans le ballon 65 g. de butyne diol (F=58°) et 110 cm³ de pyridine. On ajoute ensuite goutte à goutte pendant 3 à 4 heures 130 cm³ (excès de 20%) de chlorure de thionyle (d=1,675 à 0°).

On maintient, par réfrigération à l'eau glacée, la température entre 10 et 20°. La masse réactionnelle noircit et le chlorhydrate de pyridinium précipite. On agite, une fois l'addition terminée, pendant deux heures à la température ordinaire et on hydrolyse par 300 cm³ d'eau. On lave la couche organique à l'eau pour éliminer C₅H₅N, HCl, puis à l'acide sulfurique 10% et au bicarbonate de sodium 10%, on sèche et distille.

On recueille 69 g. de produit à 63° sous 10 mm.

Une variante qui donne de bons résultats consiste à faire la chloruration en présence d'éther anhydre.

Rendement : 75 %

Dichloro-1-4 butyne-2

Liquide incolore, d'odeur piquante, peu lacrymogène; lorsqu'il est pur il peut se conserver plusieurs mois sans altération.

$$E/10 = 63^\circ$$

$$D_4^{20} = 1,256$$

$$N_D^{20} = 1,5060$$

$$\begin{array}{ll} \text{R.M. calculée} & 28,40 \\ & \text{observée } 29,07 \end{array}$$

A.W.JOHNSON (8) donne:

$$E/17 = 68/9^\circ$$

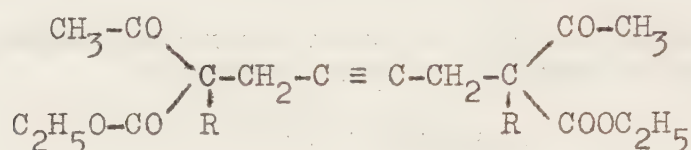
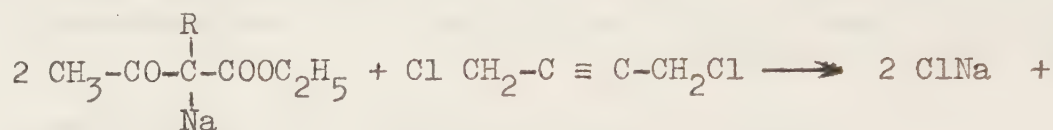
$$D_4^{20} = 1,258$$

$$N_D^{20} = 1,5072$$

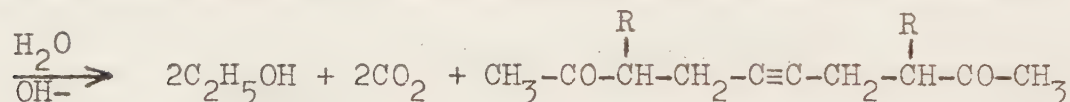
I- CONDENSATION DU DICHLORO-1-4 BUTYNE-2 AVEC LES ESTERS ACÉTYLACÉTIQUES SODÉS.

Etant donné qu'il n'existe pas de dicétone 1-8 acétylénique symétrique, nous avons pensé les obtenir par condensation du dichlorobutyne avec les esters acétylacétiques.

Dans une première phase, par action sur l'ester acétylacétique sodé, il y a tout d'abord formation de dialcoyl-2-7 diacétyl-2-7 octyne-4 dioate d'éthyle d'après l'équation:



Ce diester donnant dans une seconde phase par saponification et décarboxylation la dialcoyl-3-8 décène-5 dione-2-9.

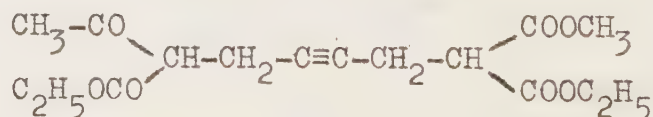


Malheureusement, ce n'est que dans le cas où R = H, c'est-à-dire en partant de l'acétylacétate d'éthyle qu'il nous a été possible d'isoler la dicétone attendue.

A/- CONDENSATION AVEC L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE

Première phase

Préparation du diacétyl-2-7 octyne-4 dioate d'éthyle



Appareil: Ballon de deux litres comprenant une agitation mécanique, un réfrigérant ascendant et une boule à brome.

Opérations:

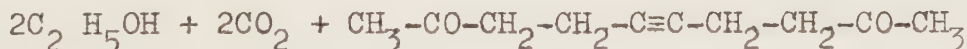
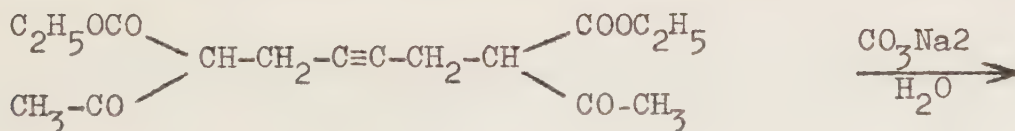
On prépare tout d'abord l'éthylate de sodium par la technique habituelle: on ajoute assez rapidement pour entretenir une réaction vive, 25 g de sodium en fragments à 400 cm³ d'alcool absolu.

Tout le sodium ayant disparu, on ajoute rapidement par la boule à brome 141 g d'acétylacétate d'éthyle. Puis, goutte à goutte, pendant une demi-heure, 68 g de dichloro-butyne (léger excès). La réaction est assez vive et le chlorure de sodium précipite tout de suite. Lorsque la réaction est terminée, ce que l'on constate au papier tournesol, la masse réactionnelle est rouge.

On chasse l'alcool sous un vide de 100 mm. On ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium et on extrait à l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium on obtient après avoir chassé l'éther 161 g (théorie 170 g) d'une huile rouge indistillable, même sous une pression de 2 mm. Nous avons donc été obligé de saponifier et décarboxyler directement le produit brut.

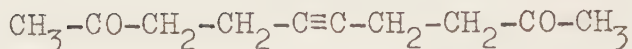
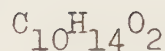
Deuxième phase : Saponification et décarboxylation.

M.GELIN (2) ayant constaté que, dans les saponifications et décarboxylations des esters acétylacétiques substitués, les solutions diluées (7-8%) de carbonate de sodium donnaient d'excellents résultats, ceci par comparaison avec d'autres réactifs alcalins tels que la soude et la baryte, nous avons employé la même méthode.



Le produit final est la décyne-5 dione-2-9.

Malheureusement, une cétone aussi condensée en carbone n'est pas entraînable à la vapeur d'eau, elle reste donc en contact avec le milieu alcalin pendant plusieurs heures, ce qui peut l'altérer plus ou moins. En chauffant à reflux pendant 5h, 161 g d'ester brut précédent avec une solution de 116 g de carbonate de sodium pur dans 1160 cm³ d'eau en présence d'un agent mouillant tel que le lauryl sulfonate de sodium on obtient après extraction à l'éther, lavage et séchage sur sulfate de sodium, 23 g de dicétone passant à 123° sous 5 mm, soit un rendement de 25 %.

Decyne-5 dione-2-9

C'est un solide blanc lorsqu'il est recristallisé à partir du benzène. $F = 29^\circ$

$E_5 = 123^\circ$

A l'état surfondu, c'est un liquide légèrement jaune.

$D_4^{25} = 0,985$

$N_D^{25} = 1,4666$

R.M. calculée 46,40

observée 46,53

Sa dioxine s'obtient avec un rendement de 80% par la technique habituelle. Recristallisée dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant $F = 146^\circ$ (bloc Maquenne).

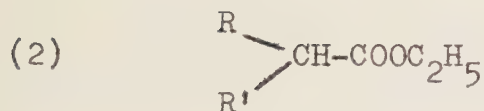
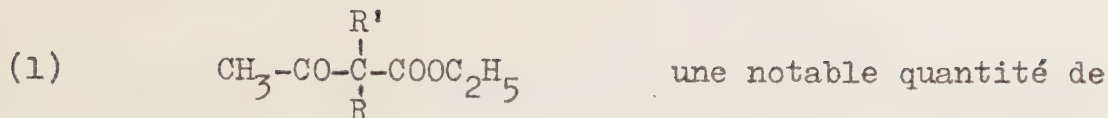
$N\% \text{ calculé pour } C_{10}H_{16}O_2N_2 = 14,28$

$\text{trouvé} = 14,21-14,38$

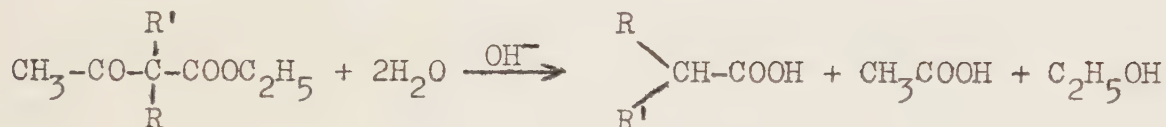
Le rendement (25%) en décyne dione que nous avons obtenu nous a paru assez faible à côté de celui de condensations analogues avec l'acétyl acétate d'éthyle. Il était possible que la saponification et décarboxylation fussent incomplètes.

Dans un second essai, nous avons augmenté la durée du chauffage à 12 h, le rendement n'est passé que de 25 à 28 %, c'est-à-dire qu'il ne s'est pas sensiblement amélioré. D'autre part, les quantités de résines indistillables qui se trouvaient en fin de distillation étaient sensiblement les mêmes: dans la première opération 42 g de résines pour 68 g de dichlorobutyne, dans la seconde 60 g pour 85 g de dichlorobutyne. Ces résines peuvent provenir de la condensation de la dicétone sur elle-même en milieu alcalin. Il est possible qu'il y ait soit dans la condensation, soit dans la saponification, une coupure étherée. En effet, en condensant un dérivé RCl avec un ester acétylacétique





D'autre part, (1) en présence d'agents alcalins, peut donner la réaction:



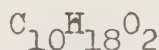
En acidifiant le milieu, on régénère les acides, huile rouge dans laquelle nous n'avons pas pu déterminer les constituants. Après estérification par l'alcool éthylique, on obtient un mélange de produits qu'il est impossible de séparer.

La décyne-5 dione-2-9 étant inconnue, nous l'avons transformée par hydrogénation catalytique sur nickel Raney en milieu alcool éthylique en décanedione-2-9, déjà décrite.

Ainsi, 14 g de dicétone acétylénique dans 100 cm³ d'alcool éthylique agités en présence de 5 g de nickel Raney, absorbent 4 litres d'hydrogène (théorie 3,8 litres). On filtre le nickel et chasse l'alcool sous vide. Il y a cristallisation et l'on obtient 12,5 g de produit fondant à 51°. Après sept recristallisations dans l'éther de pétrole 60-70°

$$F = 62^\circ$$

Décanedione-2-9



Solide: F = 62°

Cette dicétone a été préparée par BLAISE et KOEHLER (15) à partir du chlorure de subéryle et de l'iodure de zinc-méthyle. Ces auteurs donnent

$$F = 64^{\circ}$$

M.HEILBRON, E.R.H.JONES et R.A.RAPHAEL (16) l'obtiennent par oxydation du décanediol-2-9

$$F = 62^{\circ}$$

Dioxime : préparée par la technique habituelle, elle fond après recristallisation dans l'alcool méthylique à 132° .

$$N\% \text{ pour } C_{10}H_{20}O_2N_2 = 14$$

$$N\% \text{ trouvé } 13,96-14,03$$

M.HEILBRON et ses collaborateurs (16) donnent

$$F = 132^{\circ}$$

B/- CONDENSATION AVEC L'ETHYLACETYLACETATE D'ETHYLE

En suivant la même technique que précédemment on prépare dans une première phase le diéthyl-2-7 diacétyl-2-7 octyne-4 dioate d'éthyle avec les réactifs suivants:

Sodium	23 g
Alcool absolu	350 cm ³
Ester	160 g
Dichlorobutyne	63 g

Pour éviter la coupure étherée, nous refroidissons pendant l'addition du dérivé halogéné.

En fin d'opération, on obtient 176 g d'une huile rouge, indistillable sous pression réduite (théorie 188 g).

a)-essai de saponification par une solution de carbonate 10%

Nous avons chauffé à reflux pendant 12h, 176 g de produit avec 130 g de carbonate de sodium et 1 300 cm³ d'eau, en présence d'un agent mouillant. Après extraction à l'éther, on obtient en fin d'opération 125 g d'huile qui, distillée sous 5 mm, nous donne 102 g de produit entre 183° et 194° . Une seconde distillation fournit sous 4 mm entre 182° et 188° , 84 g de liquide jaune clair.

La disemicarbazone préparée par la technique habituelle fond à 186° (bloc Maquenne) après recristallisation dans l'alcool méthylique.

Calculé pour $C_{22}H_{36}O_6N_6$	N% 17,50
Trouvé	N% 17,61-17,54

Nous pouvons donc conclure que nous nous trouvons en présence du diester éthylique du diéthyl-2-7 diacétyl-2-7 octyne-4 dioïque

$$D_4^{25} = 1,044$$

$$N_D^{25} = 1,4630$$

R.M. calculée	97,02
trouvée	96,25

La saponification de ce diester par une solution aqueuse de carbonate est donc très difficile, sinon impossible.

b)-essai de saponification par une solution de soude 7 %.

Sur 190 g de diester brut, par chauffage à reflux, la couche organique disparaît rapidement. Il y a donc coupure acide. Après acidification et extraction, on obtient 70 g de produit qui, réesterifiés, par l'alcool éthylique, ne donnent aucun corps identifiable.

C/- CONDENSATION DU BUTYLACETYLACETATE D'ETHYLE AVEC LE DICHLOROBUTYNE

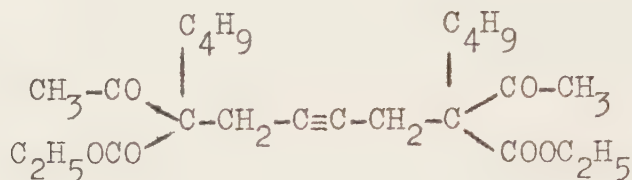
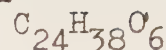
Nous employons la même technique que précédemment avec les réactifs suivants:

Sodium	23	g
Alcool absolu	350	cm ³
Ester	186	g
Dichlorobutyne	64	g

On obtient finalement 210 g d'huile (théorie 214 g) indistillable sous pression réduite.

Un essai de saponification par la soude 7 % pendant 10 heures à reflux nous donne après extraction à l'éther et distillation 89 g de produit passant à 195-207° sous 5 mm. Comme dans le cas de l'éthylacétylacétate d'éthyle, nous nous trouvons en présence du diester :

Dibutyl-2-7 diacétyl-2-7 octyne-4 dioate d'éthyle



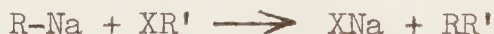
liquide $E_5 = 195-207^\circ$

La disemicarbazone préparée par la technique habituelle fond à 164° -bloc Maquenne- après recristallisation dans l'alcool méthylique.

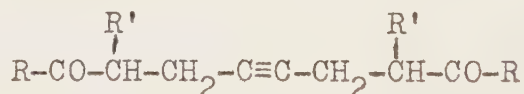
N % Calculé pour $C_{26}H_{44}O_6N_2 = 15,67$
 trouvé $15,34$

2- CONDENSATION DU DICHLORO-1-4 BUTYNE-2 AVEC LES CETONES SODÉES

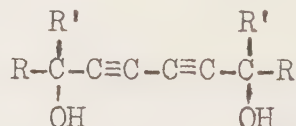
Dans l'étude faite précédemment, nous avons constaté que le dichlorobutyne réagit bien normalement avec les esters acétylacétiques. Nous avons là une réaction du type



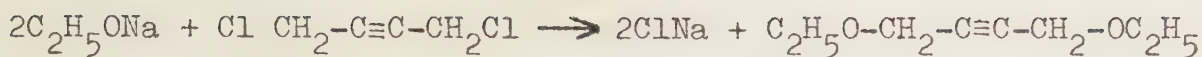
Dans le cas des cétones sodées, la réaction est toute différente. Nous n'obtenons pas les dicétones monoacétyléniques attendues du type



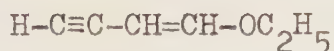
mais des Σ -glycols bitertiaires diacétyléniques



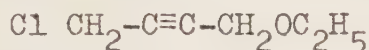
JOHNSON(8) avait déjà constaté une anomalie lors de la condensation du dichlorobutyne avec l'éthylate de sodium. Au lieu d'obtenir le diéthéroxyde monoacétylénique attendu d'après la réaction



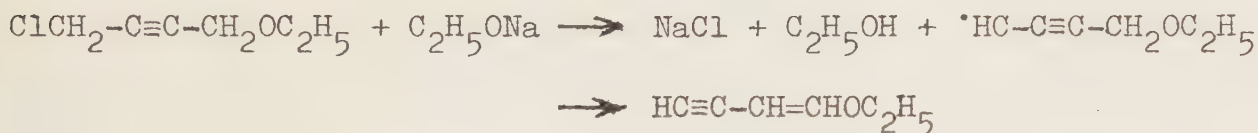
il obtint un monoéthéroxyde à la fois éthylénique et acétylénique vrai :



Dans une première phase, il se formerait l'éthéroxyde monoacétylénique monochloré



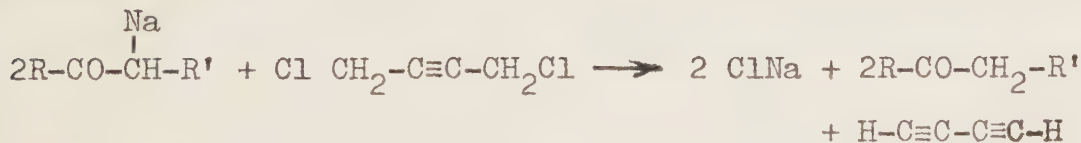
et dans une seconde phase, il y aurait sous l'action d'une molécule d'éthylate de sodium, déchlorhydratation puis réarrangement du radical formé



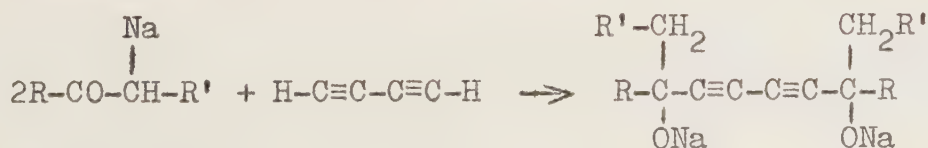
D'autre part, d'après une étude faite par ARMITAGE et ses collaborateurs (11) l'action des agents alcalins sur le dichlorobutyne conduit au diacétylène suivant la réaction :



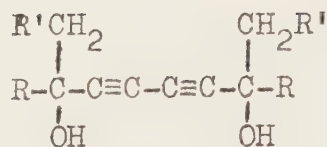
A la lumière de ces résultats, nous pouvons donc supposer qu'il y aurait dans la condensation du dichlorobutyne avec les cétones sodées tout d'abord déchlorhydratation du dérivé halogéné en diacétylène sous l'action de deux molécules de dérivé sodé :



Le diacétylène se condensant ensuite avec deux autres molécules de cétone sodée en donnant le glycolate alcalin par action de deux groupements éthylnyle.

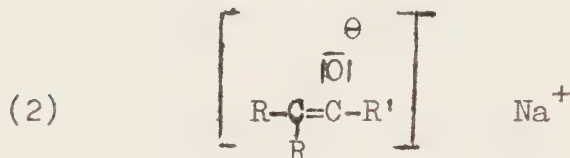
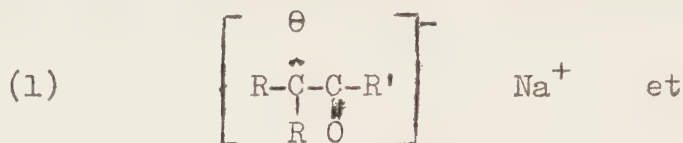


qui, par hydrolyse conduit au glycol correspondant

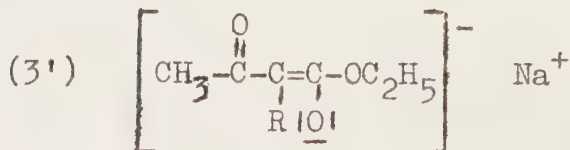
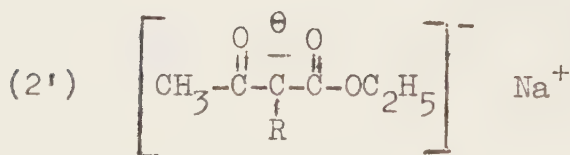
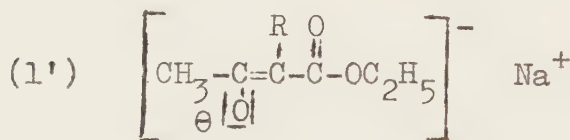


Il nous a donc fallu admettre que les cétones sodées se comportent comme des agents alcalins alors que les esters acétylacétiques ne présentent pas cette basicité. Nous verrons toutefois plus loin que les esters acétylacétiques présentent aussi une alcalinité partielle.

Les cétones sodées peuvent s'écrire:



Les esters acétylacétiques :



Nous retiendrons les formules (2) et (2'). La formule (2) correspond à l'énolate de la cétone sodée et la formule (2') à la forme organo-sodique des dérivés acétylacétiques.

Remarque: D'après le mécanisme que nous avons proposé, nous voyons que la réaction exige quatre molécules de cétone sodée et non pas 2 par molécule de dichlorobutyne. Ainsi, avec la diéthylcétone, en n'en prenant que deux molécules, nous n'avons obtenu que 33% de ren-

dement en glycol, ce qui est faible, étant donné que la diéthylcétone est assez peu condensable sur elle-même en présence d'amidure de sodium. D'autre part, avec la pinacolone sodée nous avons pu récupérer par entraînement à la vapeur d'eau 45 g de la cétone régénérée contre 50 g en théorie.

Cette méthode de préparation des ξ -glycols diacétyléniques, paraît préférable à celle employée par ARMITAGE (11) et ses collaborateurs qui préparent d'abord le diacétylène par action de l'amidure de sodium sur le dichlorobutyne en présence d'ammoniac liquide. En effet, nous évitons cette phase intermédiaire dangereuse car le diacétylène est un corps peu stable qui explose en se polymérisant même à basse température. Sa préparation exige donc un appareillage assez complexe.

Nous avons prouvé que nous obtenons des glycols et non pas des dicétones par le fait que les produits ne donnent pas de semicarbazone, que par hydrogénation catalytique ils fixent quatre molécules d'hydrogène, qu'ils se déshydratent facilement en présence d'un cristal d'iode en donnant des hydrocarbures se polymérisant aussitôt. D'autre part, certains de ces glycols saturés et non saturés avaient déjà été préparés, ce qui a facilité l'identification.

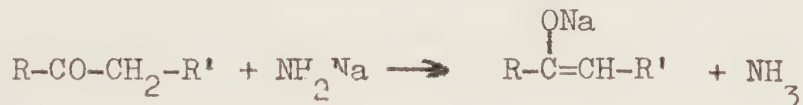
Produits obtenus:

Ce sont tous des solides blancs, jaunissant légèrement au bout de quelques mois.

Condensations

- principe:

Dans une première phase, on sode la cétone considérée en solution dans l'éther anhydre par l'amidure de sodium



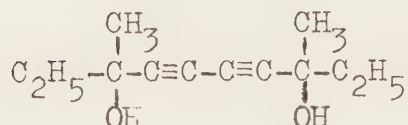
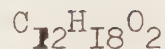
Puis on ajoute le dérivé halogéné.

- appareil:

Ballon de deux litres à trois cols muni d'une agitation mécanique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant ayant à son sommet un tube à dégagement relié à un flacon absorbeur contenant une solution d'acide sulfurique.

Nous ne décrirons complètement que la condensation de la méthyléthylcétone sodée avec le dichlorobutyne.

Diméthyl-3-8 décadiyne-4-6 diol-3-8



Première phase : sodation.

La méthyléthylcétone étant facilement condensable sur elle-même en présence d'amidure de sodium il est nécessaire de refroidir le ballon contenant une solution de méthyléthylcétone (82 g) dans 350 cm³ d'éther anhydre. On ajoute alors par petites portions 50 g d'amidure de sodium à 90 % pendant une heure et demie. L'amidure de sodium doit être broyé finement sinon le dérivé sodé se forme à la surface des grains et la réaction est considérablement ralentie. On chauffe ensuite pendant trois heures au bain-marie, jusqu'à élimination complète de l'ammoniac.

Deuxième phase : condensation.

On refroidit le ballon par un courant d'eau froide et l'on ajoute, goutte à goutte, 35 g de dichlorobutyne. Durée: 1 heure. La réaction est assez vive et la masse devient brun rouge. Après 2 h. d'agitation à la température ordinaire, on hydrolyse par 200 cm³ d'eau glacée. La solution étherée est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique très dilué, puis à l'eau. On sèche et chasse l'éther au bain-marie. Le résidu rouge-brun, très visqueux cristallise par refroidissement. On recristallise directement dans le ballon au moyen d'éther de pétrole 60-70°. Après deux recristallisations, on obtient 25 g (rendement = 73 %) d'un produit blanc, fondant à 89°.

Dans une opération précédente où l'on n'avait employé que deux moles de cétone sodée pour une de dichlorobutyne, nous n'avions obtenu après distillation que 23 g de produit passant à 142-145° sous 6 mm, soit un rendement de 24 %.

$$F = 89^\circ$$

$$E_6 = 142-145^\circ$$

calculé pour $C_{12}H_{18}O_2$

Trouvé :

C % 74,22

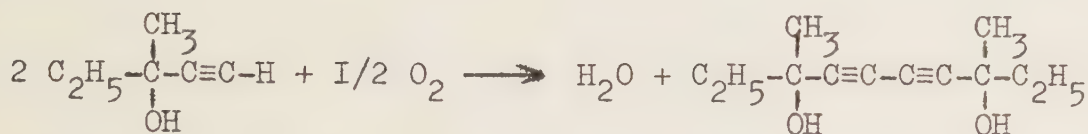
74,42-74,27

H % 9,28

9,30-9,24

ARMITAGE et ses collaborateurs(11) donnent $F = 89^\circ$

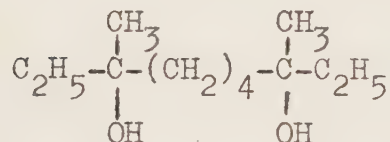
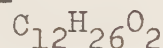
E.R.H.JONES, I.MARSZAK et H.BADER (17) et l'I.G.E.FARBEN (18) qui ont préparé ce glycol par oxydation du méthyléthyléthynyl-carbinol



donnent respectivement :

$$\begin{aligned} \text{F} &= 88^\circ \\ \text{et F} &= 89^\circ \end{aligned}$$

Diméthyl-3-8 décane diol-3-8



Ce corps est obtenu à partir du glycol précédent par hydrogénation catalytique sur nickel Raney.

Glycol : 11 g

Alcool : 100 cm³ Volume d'hydrogène théorique: 5000 cm³
absorbé : 5 litres

Après avoir chassé l'alcool et distillé, on obtient 9,5 g de produit passant à 145-146° sous 12 mm.

Ce produit donne par recristallisation dans l'éther de pétrole des cristaux blancs

F = 49° (bloc Maquenne)

Calculé pour C₁₂H₂₆O₂

trouvé :

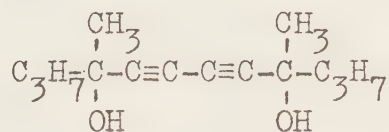
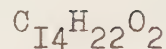
C % 71,28

71,43-71,54

H % 12,87

12,75-12,97

Diméthyl-4-9 dodécadiyne-5-7 diol-4-9



Ce corps est préparé à partir de la méthylpropyl-cétone sodée. On emploie la même technique que précédemment:

Méthylpropylcétone	132 g
Amidure de sodium 90 %	70 g
Ether anhydre	500 cm ³

- Durée de la première phase : 4 h

Dichlorobutyne 48 g

- Durée de la seconde phase : 1 h

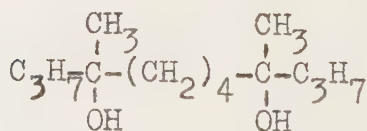
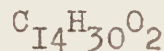
On obtient 60 g (rendement 70 %) de glycol
F = 75°

Après recristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène,

F = 76° (bloc Maquenne)

Calculé pour $C_{14}H_{22}O_2$	trouvé :
C % 75,67	76,39
H % 9,90	9,90

Diméthyl-4-9 dodécanediol-4-9



Est obtenu par hydrogénation du glycol précédent.

Glycol	22 g		
Alcool	100 cm ³	Volume d'hydrogène théorique	9 litres
		absorbé	9 -

Après distillation de l'alcool, on obtient 20 g de produit
E = 161-162° sous 11 mm

F = 66° (bloc Maquenne)

Calculé pour C₁₄H₃₀O₂

Trouvé :

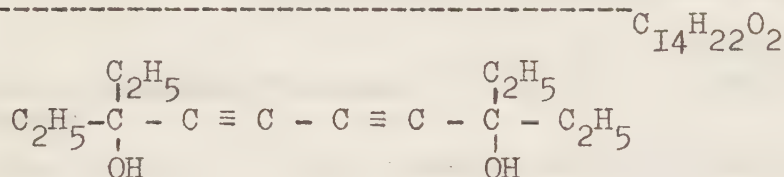
C % 73,04

72,85-73,15

H % 13,04

12,78-13,09

Diéthyl-3-8 décadiyne-4-6 diol-3-8



Ce composé est obtenu par la technique habituelle à partir de la diéthylcétone. Mais, cet essai ayant été réalisé au début de notre étude, nous n'avons employé que deux molécules de cette cétone par molécule de dérivé halogéné, aussi le rendement en glycol est-il assez faible.

Première phase : durée : 4 h

Cétone	96 g
Amidure 90 %	48 g
Ether anhydre	400 cm ³

Deuxième phase : durée 3 h avec une agitation de 2 h $\frac{1}{2}$ à la température ordinaire.

Nous obtenons 40 g de glycol (rendement 33 %), distillant à 154-156° sous 5 mm.

Après recristallisation dans un mélange de benzène et d'ether de pétrole 60-70°

F = 118°

Calculé pour $C_{14}H_{22}O_2$

Trouvé :

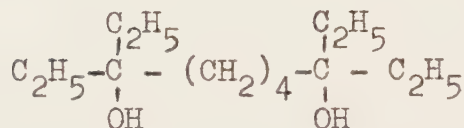
C % 75,67

75,80-75,78

H % 9,90

9,92-9,85

Diéthyl-3-8 décanediol-3-8

 $C_{14}H_{30}O_2$ 

Hydrogénation catalytique du précédent.

Glycol 11 g

Alcool 100 cm³Volume d'hydrogène théorique: 4,5 litres
absorbé : 3,6 -

Poids de glycol obtenu: 6 g

E = 137-139° sous 4 mm.

Ce glycol donne des cristaux F = 58°, qui après 4 recristallisations dans l'éther de pétrole donnent

F = 71°

Calculé pour $C_{14}H_{30}O_2$

Trouvé :

C % 73,04

73,37-73,51

H % 13,04

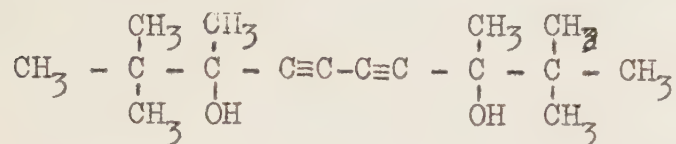
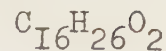
12,72-12,66

BOUVET(19) l'a déjà préparé par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'adipate d'éthyle



Cet auteur donne F = 72-73°

Hexaméthyl-2-2-3-8-9-9 décadiyne-4-6 diol-3-8



Préparé à partir de la pinacolone

Première phase : durée : 5 h $\frac{1}{2}$

Pinacolone	100 g
Amidure de sodium 90 %	44 g
Ether anhydre	350 cm ³

La pinacolone étant plus difficilement condensable sur elle-même en présence d'amidure de sodium, on peut mettre celui-ci en suspension dans l'éther et ajouter goutte à goutte la cétone. La sotation étant aussi plus difficile, il est nécessaire de chauffer plus longtemps.

Deuxième phase : durée: 2 h

Dichlorobutyne	32 g
----------------	------

Pour éliminer la cétone régénérée, il nous a paru utile de l'entraîner à la vapeur d'eau. On obtient ainsi 45 g de pinacolone contre 50 g en théorie.

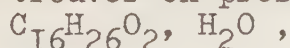
Le résidu cristallise et nous donne, après une recristallisation 12 g de produit

$$F = 253^\circ$$

Mais la majeure partie du produit est obtenue lors de l'hydrolyse. En effet, une fois la condensation terminée, l'addition d'eau glacée fournit un abondant précipité blanc, 45 g après filtration dont la recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux laisse 20 g de produit

$$F = 253^\circ$$

Nous devons nous trouver en présence de l'hydrate



signalé par ARMITAGE et ses collaborateurs (11). Ces auteurs qui ont préparé ce glycol par condensation du diacétylène sur la pinacolone ont démontré qu'il recristallise à partir de l'alcool méthylique

aqueux avec une molécule d'eau qu'il perd d'ailleurs par simple chauffage à 100°.

Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond au bloc Maquenne à 255°.

ARMITAGE donne $F = 248-252^\circ$

Rendement global 51 %

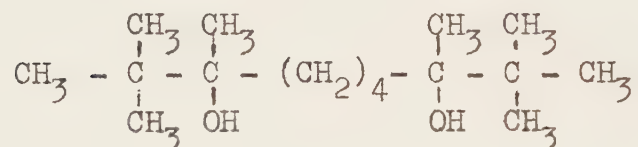
Calculé pour $C_{16}H_{26}O_2$ Trouvé :

C % 76,80 76,40

H % 10,40 10,54

Hexaméthyl-2-2-3-8-9-9 décanediol-3-8

$C_{16}H_{34}O_2$



Est obtenu à partir du précédent par hydrogénation catalytique.

Glycol	15 g
Alcool	100 cm ³
Volume d'hydrogène théorique :	5,2 litres
absorbé :	4,5 -

Par élimination du solvant, 10 g de glycol précipitent. Après recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux

$F = 136^\circ$ (bloc Maquenne)

Ce produit semble aussi cristalliser avec une molécule d'eau.

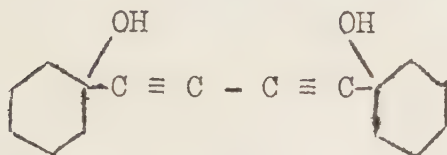
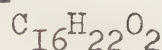
Pour le produit anhydre:

Calculé pour $C_{16}H_{34}O_2$ Trouvé :

C % 74,41 75,00

H % 13,17 13,06

Di(cyclohexylol 1')-1-4 butadiyne-1-3



On emploie la même technique que pour les méthylcétones citées plus haut. On part de la cyclohexanone.

Première phase : durée : 4 heures

Cétone	98 g
Amidure de sodium 90 %	44 g
Ether anhydre	400 cm ³

Deuxième phase : durée : 1 heure

Dichlorobutyne 32 g

On entraine la cyclohexanone à la vapeur d'eau. Le résidu noir, résineux, ne cristallise pas. Traité à reflux par le benzène, il cède 22 g de cristaux

$F = 165^{\circ}$ (rendement 35 %)

Après quatre recristallisations dans le benzène

$F = 174^{\circ}$ (bloc Maquenne)

Calculé pour $C_{16}H_{22}O_2$

Trouvé :

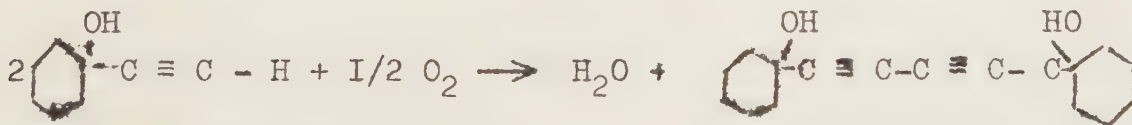
C % 78,04

78,04-77,88

H % 8,92

8,87-8,86

E.R.H.JONES(17) d'une part et ZAL'KIND et AIZIKOVICH (20) d'autre part, l'ont préparé en oxydant l'éthynylcyclohexanol



et donnent respectivement

$F = 173^{\circ}$

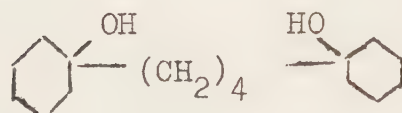
$F = 174^{\circ}$

KUHN et WALLENFELLS (21) ont utilisé l'action du dérivé di-magnésien de l'acétylène sur la cyclohexanone



et donnent $F = 170^\circ$

Di(cyclohexylol 1')-1-4 butane $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$



La saturation complète du glycol précédent par l'hydrogène en présence de nickel Raney donne le composé saturé

Glycol	10 g
Alcool	100 cm ³
Volume d'hydrogène théorique	3,6 litres
absorbé	3,6 -

En chassant l'alcool, il y a précipitation et après recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient 8 g de produit fondant à 103°

$F = 103^\circ$

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$

C % 75,59

H % 11,84

Trouvé:

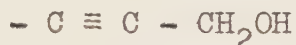
75,37-75,36

11,58-11,61

TROISIEME CHAPITRE

LE CHLORO-4 BUTYNE-2 OL-1

Voulant utiliser un autre dérivé halogéné, nous avons pris la monochlorhydrine du butyne diol qui présentait la possibilité d'introduire dans une molécule organique un radical alcool primaire α -acétylénique



Il n'a été fait jusqu'à présent qu'un seul travail sur ce dérivé, connu depuis peu. En effet, ce n'est qu'en 1952 que M.M. FRASER et R.A.RAPHAEL (13) en font état. Ces auteurs qui en avaient eu connaissance par une communication personnelle du Dr M.C.WHITING, en donnent le principe de la préparation : action d'une molécule de chlorure de thionyle sur une molécule de butynediol en présence de pyridine :



ainsi que les constantes, mais ne parlent pas de rendement.

G.DUPONT, R.DULOU et G.LEFEBVRE(22) l'ont préparé par cette méthode avec 39 % de rendement. Ces auteurs en ont fait le spectre Raman et l'ont condensé avec le dihydropyranne et les magnésiens du bromure d'éthyle et du bromobenzène. La technique des auteurs précédents ne nous a donné que de très mauvais rendements (10-15 %). En effet, au cours de la distillation, survenait une décomposition violente allant même jusqu'à l'explosion. Toutefois, en adoptant de légères variantes, nous avons obtenu des résultats convenables.

Préparation

- Appareil :

Ballon de deux litres, à trois cols, muni d'une agitation mécanique, d'une boule à brome, d'un tube à dégagement et d'une gaine thermométrique.

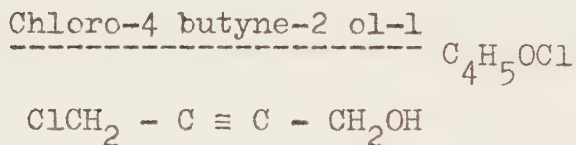
- Opération :

On place dans le ballon 200 g de butyne diol, 170 cm³ de pyridine et 400 cm³ d'éther anhydre. On refroidit extérieurement par de l'eau glacée et l'on ajoute goutte à goutte 166 cm³ de chlorure de thionyle. L'addition est faite assez rapidement (2 h) en maintenant la température du milieu entre 10 et 25°. On agite ensuite pendant 1 h. en réfrigérant toujours et pendant une heure à la température ordinaire. On hydrolyse avec 300 cm³ d'eau et lave jusqu'à neutralité. Après avoir chassé l'éther, on recueille à la distillation sous un vide de 14 mm les fractions suivantes :

I° 63-67°	35 g
2° 67-92°	6 g
3° 92-93°	111 g

La fraction I° est constituée par le dichlorobutyne, la fraction 3° est le chlorobutynol.

soit un rendement de 46 % .



Liquide incolore, d'odeur piquante; pur et conservé à l'abri de la lumière, il ne s'altère pas.

E _{I4}	92-93°	
D ₄ ²⁰	1,221	
N _D ²⁰	1,5008	
R.M. calculée	25,01	
observée	25,13	

FRASER donne

E _{I2}	87-88°	E ₂₅	I05-I07°
N _D ^{I9}	1,5007		
Phényluréthane	F = 77-78°		

DUPONT et ses collaborateurs donnent

E_{I5} 94°

Nous avons aussi employé ce dérivé halogéné sous sa forme acétate.

Préparation

Dans une première phase, on prépare tout d'abord le chloro-butynol par la technique donnée plus haut, puis, après lavage et séchage, on acétyle directement le produit brut de la chloruration.

Exemple: le produit obtenu à partir de 200 g de butynediol est mélangé à 250 g d'anhydride acétique, on ajoute 0,5 g d'acétate de sodium anhydre et l'on chauffe pendant 3 h à reflux. On distille l'acide acétique et l'anhydride et l'on recueille l'acétate à 96-100° sous 13 mm. Poids = 125 g soit un rendement de 37 %. Les rendements varient de 30 à 50 %.

Acétate du chloro-4 butyne-2 ol-1 $C_6H_7O_2Cl$



Liquide incolore,

E_{I2} 94°

E_{I3} 96-100°

E₂₅ 108-110°

D₄²⁵ 1,115

N_D²⁵ 1,4703

R.M. calculée	34,42
observée	34,18

Indice de saponification	Calculé pour $C_6H_7O_2Cl$	768
	trouvé	764

Cl %	Calculé pour $C_6H_7O_2Cl$	23,97
	trouvé	24,0

Nous avons tenté de condenser ces corps avec les esters

maloniques mais, après saponification, la décarboxylation nous a donné une résine dont nous n'avons pu tirer aucun composé défini. De même, dans le cas des cétones sodées, il y a bien transformation du chlorobutynol mais on n'obtient qu'une résine indistillable, due probablement à la déchlorhydratation et à la polymérisation du dérivé halogéné.

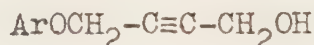
Nous nous sommes donc limité à l'étude de l'action des phénates alcalins et des amines secondaires.

I/- Condensation de l'acétate du chloro-4 butyne-2 ol-1 avec les phénates alcalins

La réaction de l'acétate du chloro-4 butyne-2 ol-1 avec les phénates alcalins doit conduire normalement aux acétates des aryloxybutynols selon le schéma:



qui, par saponification, donnent les aryloxybutynols

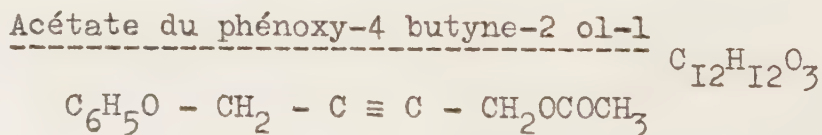


Nous avons ainsi obtenu le phénoxy-4 butyne-2 ol-1 et le paracrésyloxy-4 butyne-2 ol-1.

Pour préparer les phénates alcalins, nous pouvions nous adresser à trois méthodes :

- agitation du phénol en solution dans un solvant inerte avec du sodium.
- simple dissolution du phénol dans l'acétone et action du carbonate de sodium.
- dissolution du phénol dans une solution de potasse ou de soude alcoolique titrée. Nous avons adopté ce dernier procédé.

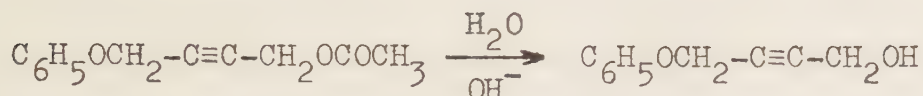
a) Condensation avec le phénate de sodium



On ajoute 39 g de phénol ordinaire (excès 10 %) à 200 cm³ d'une solution hydro-alcoolique contenant 15 g de soude pure. On

verse ensuite 15 g de dérivé halogéné et l'on chauffe à reflux pendant 4 heures. Le chlorure de sodium précipite. On chasse l'alcool sous un vide de 100 mm, dissout le chlorure de sodium dans 200 cm³ d'eau. On extrait à l'éther, lave, sèche et distille. On recueille ainsi 45 g de produit distillant à 135-136° sous 3 mm, soit un rendement de 64 %.

Saponification :

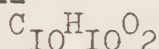


On chauffe à reflux pendant 5 heures le mélange constitué par :

45 g d'acétate
100 cm³ de soude 10 %

On extrait à l'éther, lave et distille sous 10 mm, on recueille 35 g de produit entre 161 et 162°.

Phénoxy-4 butyne-2 ol-1



liquide incolore, d'odeur phénolique

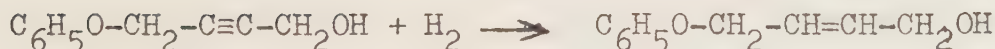
E_{10} 161-162°

Le phényluréthane qui se forme à la température ordinaire, recristallisé dans l'alcool éthylique, fond à 77° (bain de mercure)

N % calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ 4,98

trouvé 5,13

Phénoxy-4 butène-2 ol-1

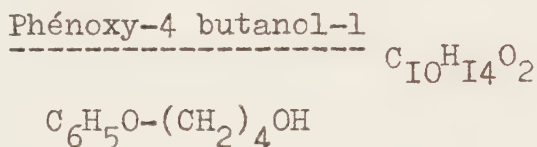


Semihydrogénation, sur nickel Raney, de 27 g de produit précédent, en solution dans 150 cm³ d'alcool. On arrête l'hydrogénation lorsque la quantité théorique (3,7 litres) est absorbée. On

chasse l'alcool, extrait à l'éther et distille. Cette opération nous donne 22 g d'un produit incolore. Rendement 81 %.

E_3	115°
N_D^{25}	1,5425
D_4^{25}	1,079
R.M. calculée	47,48
observée	47,88

Le phényluréthane ne cristallise pas.



Par hydrogénation du phénoxybuténol nous obtenons bien le phénoxy-4 butanol-1.

Produit : 7 g
Alcool 100 cm³

Volume d'hydrogène théorique 960 cm³
absorbé environ 900 cm³

E_{I2} 150°

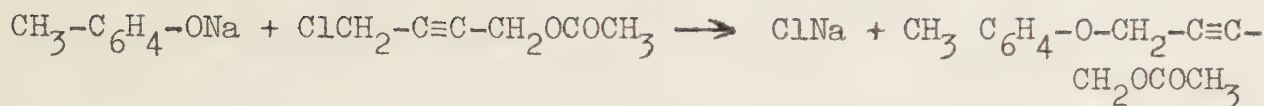
C'est un liquide incolore, dont le paranitrobenzoate recristallisé à partir de l'alcool éthylique fond à 91°

N % calculé pour $C_{17}H_{17}O_5N$ 4,44
trouvé 4,37-4,51

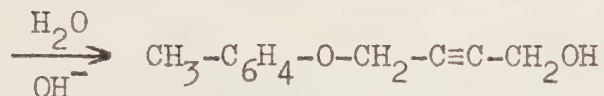
S.MARVEL et A.L.TANENBAUM (23) l'ont préparé en réduisant le phénoxy-4 butanoate d'éthyle et donnent pour le paranitrobenzoate
F = 91°

b) Condensation avec le paracrésate de sodium

L'action de l'acétate du chlorobutynol sur le paracrésate de sodium doit nous conduire normalement à l'acétate du paracrésoxy-4 butyne-2 ol-1



qui, par saponification, donne le paracrésol-4 butyne-2 ol-1



Nous employons la même technique que précédemment.

Paracrésol	44 g
Potasse alcoolique	à 14 % : 200 cm ³
Ester halogéné	60 g

On chauffe pendant 3 heures. Nous faisons ensuite une saponification directement. Nous ajoutons 100 cm³ de potasse alcoolique (contenant 30 g de potasse) on chauffe 1 heure à reflux. On chasse l'alcool, extrait à l'éther, lave, sèche et distille. Il passe sous 3 mm 45 g de produit à 144-145°, soit un rendement de 62 %.

Paracrésol-4 butyne-2 ol-1

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$



E_3	144-145°	N_D^{25} 1,5470	D_4^{25} 1,090
-------	----------	-------------------	------------------

R.M. calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$	50,56
---	-------

observée	51,19
----------	-------

Par abandon, le liquide incolore, d'odeur phénolique, cristallise. Recristallisé, dans l'éther de pétrole 60-70°, c'est un solide blanc

F = 38° (bain de mercure)

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Trouvé :

C % 75,00

75,00-74,94

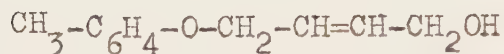
H % 6,82

7,04- 6,93

Le phényluréthane, recristallisé dans l'alcool dilué, fond à 88° (bain de mercure).

Calculé pour $C_{18}H_{17}O_3N$ N % = 4,74
trouvé 4,89-4,98

Paracrésoxy-4 butène-2 ol-1



La semihydrogénation du précédent conduit au paracrésoxy-4 butène-2 ol-1.

Produit 36 g
Alcool 200 cm³

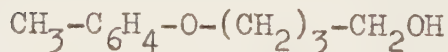
Volume d'hydrogène théorique 4,580 litres. Nous arrêtons l'hydrogénation qui est très rapide à environ 4,6 litres.

A la distillation, nous obtenons 23 g de produit, passant à 131-134° sous 3 mm. Rendement 63 %.

E ₃	131-134°		
D ₄ ²⁵	1,058		
N _D ²⁵	1,5380	R.M. calculée	52,098
		observée	52,31

Le phényluréthane ne cristallise pas.

Paracrésoxy-4 butanol-1



L'hydrogénation catalytique du produit précédent nous conduit au paracrésoxy-4 butanol-1.

Produit 22 g
Alcool 100 cm³

Volume d'hydrogène théorique 2,7 litres
absorbé 2,5 -

La distillation nous donne 20 g de produit.

E_D 127°

D_4^{25}	1,029	R.M. calculée	53,165
		observée	53,20
N_D^{25}	1,5201		

C'est un liquide incolore, dont le phényluréthane précipite en deux heures à la température ordinaire.

$F = 78^\circ$ (bain de mercure) recristallisé dans l'alcool éthylique.

Pour $C_{18}H_{21}O_2N$ $N\% = 4,67$

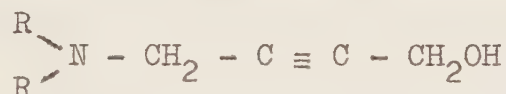
trouvé = 4,73-4,86

II/-Condensation du chloro-4 butyne-2 ol-1 avec les amines secondaires

=====

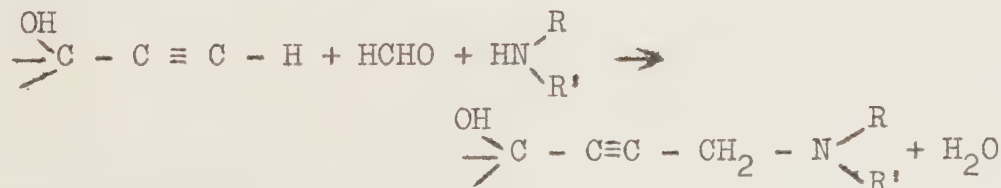
Bibliographie :

Il n'existait pratiquement qu'une seule méthode permettant d'obtenir des amino-alcools primaires α -acétyléniques, du type



Ainsi E.R.H.JONES, I.MARSZA K et H.BADER (24) appliquent la réaction de MANNICH (pour la bibliographie consulter BLICKE "Organic Reactions" 1942 I p.303) aux composés acétyléniques mono-substitués.

La réaction se fait dans le dioxanne par chauffage au bain-marie en atmosphère d'azote



L'étude de cette méthode fut ensuite poursuivie par

I.MARSZAK et Andrée MARSZAK-FLEURY (25) puis par I.MARSZAK, Marthe DIAMENT et J.P.GULIMONT (26).

GELIN condensa des alcools acétyléniques chlorés avec des amines secondaires (2).

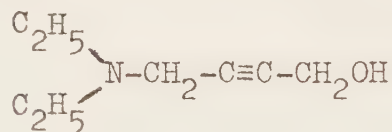
On conçoit que ces méthodes soient assez laborieuses car elles exigent la préparation d'alcools acétyléniques vrais.

Nous proposons donc une méthode qui permet d'obtenir très facilement et avec d'excellents rendements de tels aminoalcools acétyléniques : le chlorobutynol est condensé avec les amines secondaires suivant le schéma



a) condensation avec la diéthylamine

La condensation du chloro-4 butyne-2 ol-1 avec la diéthylamine nous conduit au diéthylamino-1 butyne-2 ol-4



Bibliographie :

Ce corps a certainement été préparé; dans la littérature, il nous a été impossible d'en trouver les constantes physiques.

Ainsi, JONES et ses collaborateurs (24) puis MARSZAK (25-26) n'en citent que les esters et les éthéroxydes. I.MARSZAK et Andrée MARSZAK-FLEURY ont étudié l'hydrogénation de son acétate qui, sur nickel Raney, se coupe en diéthylaminobutane et acide acétique.

W.J.GROXALL et Sidney MELAMED(27) condensent l'aminoalcool avec d'autres dérivés pour en faire des bactéricides et des fungicides.

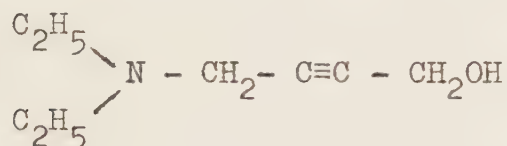
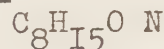
Nous avons employé pour la condensation la même méthode que A.W.JOHNSON(8): on fait réagir le dérivé halogéné sur l'amine en solution dans l'eau .

Appareil :

Ballon de 1 000 cm³ muni d'une agitation, d'un réfrigérant, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique.

Opération:

On place dans le ballon 40 g. de diéthylamine (une demi-molécule + 10 % d'excès) et 40 cm³ d'eau. On ajoute le chlorobutynol (26 g soit un quart de molécule) goutte à goutte en agitant violemment. Durée: 15 minutes. La température passe de 20 à 70°. Le milieu est devenu homogène. On ajoute 60 cm³ de soude à 40 %. On extrait à l'éther, lave, sèche et distille. On obtient sous 10 mm, 24 g de produit passant à 117°. Rendement 71 %.

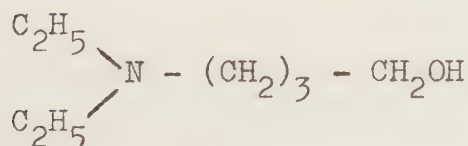
Diéthylamino-4 butyne-2 ol-1

C'est un liquide jaune, visqueux, soluble dans l'eau

E₁₀ 117°

N _D ²⁵	1,4735	R.M. calculée	42,60
		observée	42,15

²⁵
D₄ 0,940

Diéthylamino-4 butanol-1

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney du produit précédent nous conduit au diéthylamino-4 butanol-1

Produit 10 g
Alcool 100 cm³

Volume d'hydrogène théorique 3,3 litres
absorbé environ 3,2 litres.

On recueille sous 10 mm à 94°, 7 g de produit.
Rendement 70 %.

Remarque : Après filtration du nickel Raney, il est utile de rectifier soigneusement le liquide obtenu. En effet, l'aminoolcool paraît former un azéotrope avec l'eau qui risque d'être entraîné sous vide, après départ de l'alcool.

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, ayant une forte odeur.

E _{IO}	94°	
N _D ²⁵	1,4410	R.M. calculée 44,609 observée 44,18
D ₄ ²⁵	0,860	

Ce corps est bien connu et a été préparé suivant diverses voies. Nous citerons E.SZARVASI (28) qui condense l'acétate du chloro-4 butanol-1 avec la diéthylamine (rendement 14 %). Il donne comme constantes :

E _{I3}	98,101	D ₄ ¹⁶	0,8853	N _D ¹⁶	1,450
-----------------	--------	------------------------------	--------	------------------------------	-------

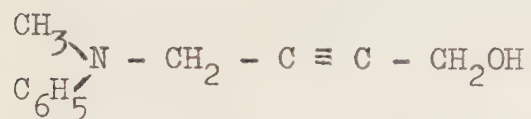
b) condensation avec la méthylaniline

L'action du chlorobutynol sur la méthylaniline conduit au méthylanilino-4 butyne-2 ol-1 . On emploie la même technique que précédemment.

Amine	30 g
Eau	50 cm ³
Chlorobutynol	13 g

Après l'addition du dérivé halogéné, on termine par un chauffage au bain-marie pendant 1 h. On obtient ainsi 13 g d'aminoolcool passant à 177° sous 10 mm soit un rendement de 60 % .

Méthylanilino-4 butyne-2 ol-1



l'eau

C'est un liquide jaune, visqueux qui est peu soluble dans

E_4	144°	E_{10}	177°	
D_4^{25}	1,084		R.M. calculée	52,86
			observée	53,45
N_D^{25}	1,5790			

Il donne un phényluréthane qui, recristallisé, dans un mélange alcool-eau fond à 70°.

Pour $C_{18}H_{18}O_2N_2$	N %	calculé	9,52
		trouvé	9,57-9,61

QUATRIEME CHAPITRE

Etude du chloro-4 butène-2 ol-1



Introduction :

Ayant pu préparer avec des rendements acceptables la monochlorhydrine du butynediol, nous avons tenté de préparer celle du butène-2 diol-1-4. Ce diol étant actuellement très accessible, puisqu'il est obtenu par semihydrogénation catalytique du butynediol, on pouvait espérer préparer de notables quantités de son dérivé monohalogéné. Celui-ci possédant un atome de chlore allylique doit donc présenter une grande réactivité, d'où son intérêt en synthèse organique.

Bibliographie:

Ce chlorobuténol a été isolé pour la première fois en 1938 par A.A.PETROV(29) qui additionnait l'acide hypochloreux sur le butadiène



Mais les rendements étaient très faibles, car il se formait d'autres dérivés chlorés.

R.G.KADESCH(30)reprit le procédé et l'améliora. Il obtint ainsi 18,6 % de rendement.

R.M.EVANS et L.N.OWEN (31) l'obtinrent avec de meilleurs rendements(24%) en faisant réagir l'hypochlorite de tertiobutyle sur le butadiène, à 0° en présence de chloroforme et d'acide acétique.

H.KRZIKALLA et E.WOLDAN (68) l'ont préparé par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le butène diol à 0-5° (rendement 50 %).

Enfin, B.A.ARBUZOV et V.M.ZOROASTROVA (32) en préparèrent l'acétate par action simultanée du chlore et de l'anhydride acétique sur le butadiène en présence d'acétate de sodium.

Seules, l'hydrolyse (KADESCH) et l'addition de l'acide

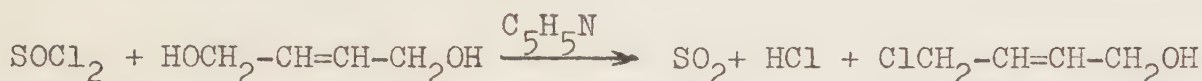
hypochloreux ont été étudiées. Nous nous sommes donc proposé d'examiner la condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 avec:

Les composés organomagnésiens mixtes
Les phénates alcalins
Les esters acétylacétiques

Préparation du chloro-4 butène-2 ol-1

Principe de la méthode:

Action d'une molécule de chlorure de thionyle sur une molécule de butènediol en présence de pyridine.



Opérations:

Nous avons employé le même appareillage et la même technique que pour préparer le chlorobutynol. Mais il a été nécessaire de conduire l'opération à une température plus basse pour éviter une déshydratation possible du butènediol en dihydro-2-5 furanne



Ainsi, nous plaçons dans 1 ballon de deux litres 200 g de butènediol, 150 cm³ de pyridine et 350 cm³ d'éther anhydre. On refroidit le milieu réactionnel par un mélange réfrigérant glace-acide chlorhydrique. On additionne 164 cm³ de chlorure de thionyle pendant 2 h et quart, en maintenant la température entre -5 et +5°. A la fin de l'addition le chlorhydrate de pyridinium n'a pas précipité, mais il se forme deux couches liquides. On agite pendant deux heures à la température ordinaire et traite suivant la technique habituelle. A la distillation, on obtient 99 g de produit passant à 79-81° sous 11 mm. Rendement: 41 %. En tête : le dichloro-1-4 butène-2 E₁₁45°

Les rendements oscillent entre 30 et 50 %.(meilleur rendement: 52 %)

Chloro-4 butène-2 ol-1

C₄H₇O Cl



E_3	51-52°	E_9	73-78°	E_{II}	79-81°
D_4^{25}	2,154	R.M. calculée		26,597	
		observée		26,30	
N_D^{25}	1,4837				
Cl %	théorique	33,3			
	observé	33,8			

KADESCH et EVANS (30-31) donnent respectivement:

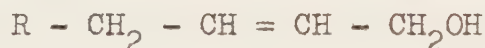
E_2	64-65°	E_5	67-69°	N_D^{20}	1,4845
et E_3	66-68°			N_D^{18}	1,4832

Ces auteurs signalent aussi l' α -naphtyluréthane

$$F = 94^\circ \quad \text{et} \quad F = 88-90^\circ$$

I- CONDENSATION DU CHLORO-4 BUTENE-2 OL-1 AVEC LES COMPOSES ORGANO-MAGNÉSIENS MIXTES

L'action du chlorobuténol sur les dérivés magnésiens mixtes doit nous conduire à des alcools primaires α -éthyléniques du type



Il existe relativement peu de méthodes permettant d'obtenir aisément de tels composés. Nous en rappellerons les principales.

PREVOST et BOUIS réalisent la transposition allylique des alcoyl-vinylcarbinols



soit par passage sur l'alumine à 360° (33) soit (34) par actions successives du tribromure de phosphore qui les transforme en bromures primaires



et de l'acétate de sodium suivie d'une saponification de l'acétate obtenu.

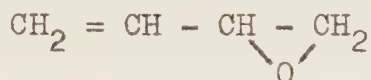
Blanche GREDY (35) et G.SMETS (36) les préparent par semi-hydrogénation des alcools primaires α -acétyléniques, mais ces alcools sont peu accessibles car ils nécessitent la préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais correspondants.

R.W.FREEDMAN et E.J.BECKER (37) réduisent les acides et les esters α -éthyléniques par l'hydruure double de lithium et d'aluminium ou par le borohydruure de potassium.

DELABY (38) provoque une réduction et une déshydratation simultanée des triols du type $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Enfin, plusieurs auteurs:

R.W.FREEDMAN et E.J.BECKER(39) F.SEMENIUK et G.L.JENKINS(40) emploient une méthode d'ailleurs couverte par un brevet (41): l'action des organo-magnésiens sur l'époxy-3-4 butène-1

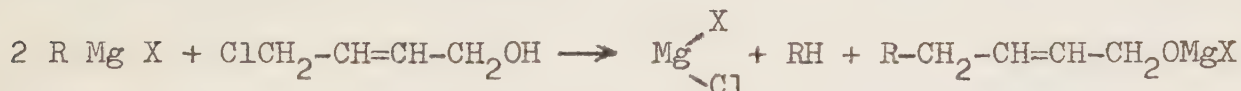


La méthode que nous proposons est très générale et permet d'obtenir ces alcools avec de bons rendements.

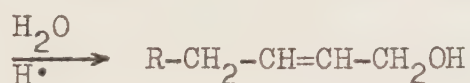
Mécanisme :

Deux mécanismes peuvent être envisagés :

I- action directe du chlore allylique sur le composé magnésien mixte suivant le schéma :



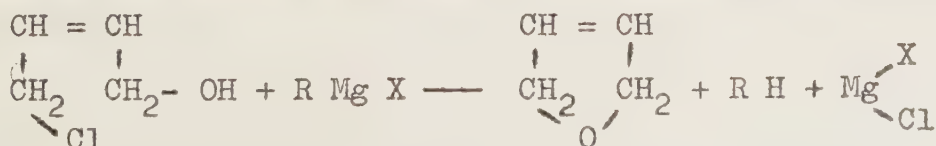
Cet alcoolate donnant l'alcool par hydrolyse



Ce n'est là en somme qu'une extension du procédé au chloréthanol de V.GRIGNARD. En effet, le chlorobuténol peut être considéré comme le vinylogue de la monochlorhydrine du glycol.



2- on pouvait aussi supposer que la réaction débutait par la formation intermédiaire du dihydro-2-5 furanne suivant le schéma :

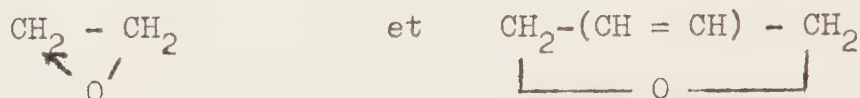


Ceci étant donné, que les magnésiens réagissent sur l'oxy-

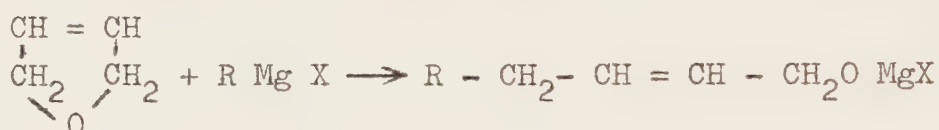
de d'éthylène pour donner des alcools primaires



et que le dihydro-2-5 furanne est le vinylogue de l'oxyde d'éthylène



Sous l'action d'une deuxième molécule de composé organo-magnésien, il y aurait donc la réaction :



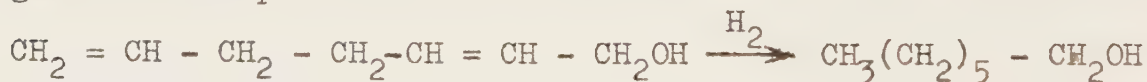
Ce second mécanisme n'est pas acceptable, car nous n'avons pas pu condenser les composés organo-magnésiens sur le dihydro-2-5 furanne.

Il nous faut donc retenir le processus réactionnel qui implique l'action directe de l'atome de chlore allylique.

Structure des alcools obtenus:

Nous avons confirmé la structure de la chaîne carbonée des alcools primaires α -éthyléniques que nous avons préparés en comparant les produits d'hydrogénation qui sont des alcools primaires saturés, avec les alcools saturés préparés par d'autres voies.

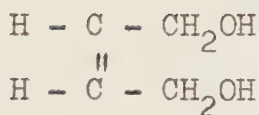
Ainsi, l'heptadiène-2-6 ol-1 résultant de la condensation du chlorure d'allylmagnésium avec le chlorobuténol donne par hydrogénation l'heptanol-1



Or, les deux alcools saturés sont identiques E₇₆₀I₇₃ et les phényluréthanes fondent tous les deux à 60° (42). Nos alcools sont donc bien primaires et la réaction se fait sans transposition.

Isomérisie des composés obtenus :

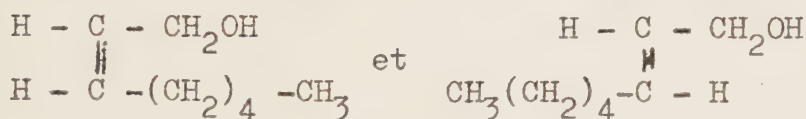
Le butènediol dont nous nous sommes servi était de configuration cis, car préparé par hydrogénation catalytique du butyne-diol



Nous pouvons supposer que la configuration cis est conservée dans le processus et qu'en conséquence nous obtenons des alcools primaires α -éthyléniques cis.



Or, peu de paires d'isomères cis et trans de ces alcools ont été décrits. Toutefois, GREDY d'une part (35), et G. SMETS de l'autre (36) ont préparé sous ses deux formes l'octène-2 ol-1



Malheureusement ce composé est liquide et il n'en existait pas de dérivé cristallisé. D'autre part, GREDY a montré qu'il était assez difficile au moyen de la spectrographie Raman de distinguer le cis du trans.

Nous avons donc eu recours aux dérivés cristallisés en l'occurrence les esters dinitro-3-5 benzoïques. Nous avons ainsi préparé l'octénol trans suivant la technique de PREVOST (34) à partir de l'amylnvinylcarbinol et nous l'avons comparé à l'octénol obtenu par notre procédé: action du chlorobuténol sur le bromure de butylmagnésium.

Voici les caractéristiques des 2 produits :

	E	D_4^{20}	N_D^{20}	F. dinitrob.
Octénol trans	74/4	0,843	1,4446	60°
Octénol cis	88/11	0,850	1,4470	45°

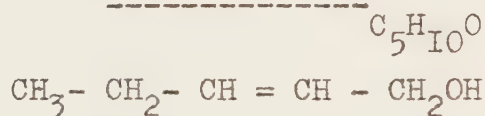
Ces deux composés sont donc différents et l'on peut attribuer la configuration cis à celui préparé par notre procédé. En effet, les règles empiriques de l'isomérisie géométrique indiquent que les dérivés cis ont les points de fusion les plus bas, une densité et un indice de réfraction plus élevés que les trans. Nous voyons qu'il y a concordance parfaite et nous concluons que l'action du chlorobuténol sur les composés organomagnésiens mixtes conduit à des alcools primaires α -éthyléniques cis.

Partie expérimentale :Préparation des alcools primaires α -éthyléniquesAppareil:

Ballon d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une boule à brome.

Opérations :

Dans une première phase, on prépare le composé magnésien mixte (deux molécules) suivant la technique habituelle : action d'un halogénure d'alcoyle sur le magnésium en milieu étheré. Puis on ajoute goutte à goutte une solution dans l'éther d'une molécule de chlorobuténol. La réaction est très vive et les halogénures de magnésium précipitent aussitôt. On chauffe ensuite une heure à reflux pour achever la réaction. On hydrolyse en versant sur de la glace en présence d'acide chlorhydrique. On lave à l'eau, puis à la soude 10% pour détruire les dérivés chlorés. En effet, sans cette précaution, les alcools obtenus noircissent rapidement. On revient alors à neutralité, on chasse l'éther et distille. Dans ces distillations, il n'y a pratiquement que le composé attendu. Les rendements oscillent entre 60 et 80 %. Ce sont tous des liquides, incolores, mobiles, présentant une odeur caractéristique.

Pentène-2 ol-1

1/ iodure de méthyle	71 g (une demi-molécule)
magnésium	12 g - -
éther anhydre	300 cm ³
2/ chlorobuténol	26,5 g (un quart de molécule)
éther anhydre	100 cm ³

On obtient ainsi 17 g de produit. Rendement 80 %

E ₇₆₀	137-139		
N _D ²⁰	1,4360	R.M. calculée	26,348
		observée	26,328
D ₄ ²⁰	0,853		

G.SMETS qui l'a préparé par hydrogénation catalytique du pentyne-2 ol-1 donne

N_D^{20} 1,43537

D_4^{20} 0,8529

et prétend qu'il renferme 15 % de dérivé trans.

Dinitro-3-5 benzoate

Le dinitro-3-5 benzoate de cet alcool est préparé suivant la technique habituelle. Après recristallisation dans l'alcool éthylique

$F = 60^\circ$ (bain de mercure)

SEMENIUK(40) donne

$F = 60^\circ$

Calculé pour $C_{12}H_{12}O_6N_2$	N %	10,00
Trouvé		9,88-9,87

Hexène-2 ol-1

$C_6H_{12}O$



1/ bromure d'éthyle	60 g (une demi-molécule + 10 %)
magnésium	12 g
éther anhydre	300 cm ³
2/ chlorobuténol	26 g
éther anhydre	100 cm ³

On obtient ainsi avec 72 % de rendement 18 g d'alcool.

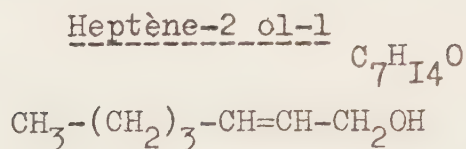
E_{65} 94-97°

E_{760} 156-158°

Dinitro-3-5 benzoate

Ce dérivé recristallisé dans l'alcool éthylique fond à 52° (bain de mercure).

Calculé pour $C_{13}H_{14}O_6N_2$	N%	9,52
Trouvé		9,34-9,34



1/ bromure de n-propyle	50 g	excès 10 %
magnésium	9 g	
éther anhydre	200 cm ³	
2/ chlorobuténol	20 g	
éther anhydre	100 cm ³	

On obtient 17 g d'alcool passant à 82-84° sous 20 mm.
 Rendement 68 %.

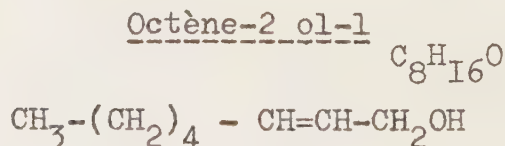
E_{20}^{20}	82-84°		
N_D^{20}	1,4442	R.M. calculée	35,58
		observée	35,61
D_4^{20}	0,851		

Dinitro-3-5 benzoate

Recristallisé à partir de l'alcool éthylique

F = 45° (bain de mercure)

Calculé pour $C_{14}H_{16}O_6N_2$	N %	9,09
Trouvé		9,11-8,98



1/ bromure de butyle	50 g
magnésium	8 g
éther anhydre	150 cm ³

2/ chlorobuténol 18 g
 éther anhydre 50 cm³

On obtient 15 g d'alcool soit un rendement de 71 %

E ₁₁	87-89°		
D ₄ ²⁰	0,850	R.M. calculée	40,20
N _D ²⁰	1,4470	observée	40,16

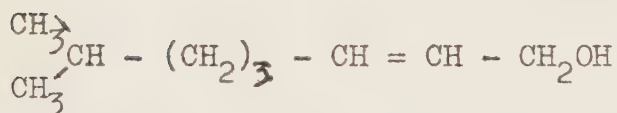
Dinitro-3-5 benzoate

Recristallisé dans l'alcool éthylique

F = 45° (bain de mercure)

Calculé pour C ₁₅ H ₁₈ O ₆ N ₂	N%	8,69
Trouvé		8,64-8,77

Méthyl-7 octène-2 ol-1 C₉H₁₈O



1/ bromure d'isoamyle 82 g
 magnésium 12 g
 éther anhydre 200 cm³

2/ chlorobuténol 26,5 g
 éther anhydre 100 cm³

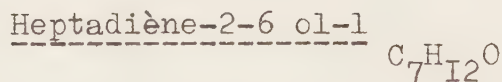
Produit obtenu : 21 g Rendement = 60 %

E ₁₂	93-95		
D ₄ ²⁰	0,850	R.M. calculée	44,82
N _D ²⁰	1,4495	observée	44,84

Dinitro-3-5 benzoate

Recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 33° (bain de mercure)

Calculé pour $C_{16}H_{20}O_6N_2$	N %	8,33
Trouvé		8,30-8,34



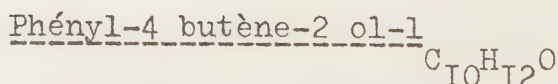
La préparation du chlorure d'allylmagnésium est assez délicate étant donné la grande réactivité de l'atome de chlore. Aussi avons-nous employé la technique de BACON et FARMER (43). On emploie trois atomes de magnésium par molécule de chlorure d'allyle et on opère en milieu très dilué.

1/ chlorure d'allyle	38 g
magnésium	36 g
éther anhydre	500 cm ³
2/ chlorobuténol	25 g
éther anhydre	100 cm ³

On filtre le magnésium et son chlorure et on traite par la manière habituelle. On obtient ainsi 20 g d'alcool, soit un rendement de 76 %.

E_{I_2}	73-76°		
D_4^{20}	0,873		
N_D^{20}	1,4626	R.M. calculée	35,117
		observée	35,20

Cet alcool ne donne pas de dérivé cristallisé.



1/ bromobenzène	85 g
magnésium	12 g
éther anhydre	200 cm ³
2/ chlorobuténol	26,5 g
éther anhydre	100 cm ³

On obtient 30 g de produit, soit un rendement de 80 %. L'alcool renferme du diphényle car les deux produits passent à la même température. Si l'on veut l'éliminer, on peut appliquer la technique de TSCHUGAEFF (44) : une fois que la réaction est terminée on distille sous vide le biphényle formé, l'alcoolatemagnésian mixte n'étant pas altéré.

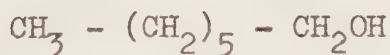
E₁₁ 125-126°

Dinitro-3-5 benzoate

Recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 104° (bain de mercure).

SEMENIUK et JENKINS (40) donnent F = 104°-105°. Ces auteurs indiquaient déjà pour le dinitro-3-5 benzoate du penténol F = 59-60°. La concordance est parfaite et l'on peut en déduire que l'action des organomagnésiens mixtes sur l'époxy-3-4 butène-1 donne des alcools primaires α-éthyléniques cis.

Heptanol-1
----- C₇H₁₆O



L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney de l'hepta-diéanol nous conduit à l'heptanol-1.

Produit	: 14 g	Volume d'hydrogène théorique	5,6 litres
Alcool	: 50 cm ³	absorbé	5,5 -

Nous obtenons ainsi 13 g d'alcool saturé bouillant à la pression ordinaire à 172-173°.

Phényluréthane.

Son phényluréthane précipite en quelques minutes à froid, recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 60°

Calculé pour $C_{14}H_{21}O_2N$	N %	5,95
Trouvé		6,00-6,08

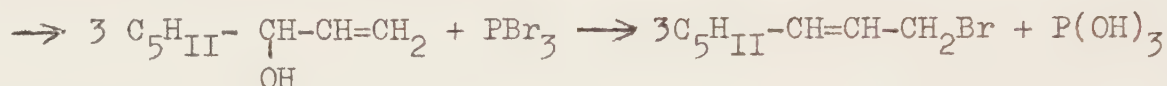
Préparation de l'octénol trans

Nous avons employé la technique de PREVOST (34) déjà utilisée par GREDY et SMETS (35-36).

Principe:

Nous faisons la transposition allylique de l'amylnvinylcarbinol. Cette préparation se fait en trois phases.

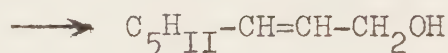
- 1)- Préparation du bromure primaire par action du tribromure de phosphore sur l'alcool secondaire :



- 2)- Passage à l'acétate de l'alcool primaire par traitement à l'acétate de sodium :



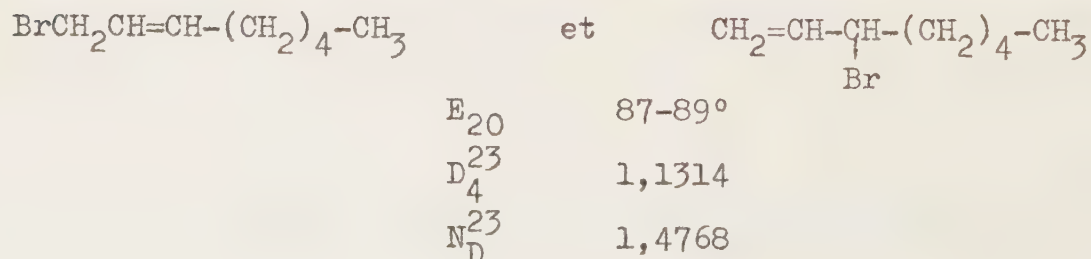
- 3)- Enfin saponification



Première phase : bromuration

Appareil- ballon d'un litre muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une boule à brome.

Opérations - On place dans le ballon 100 g de tribromure de phosphore et on fait tomber goutte à goutte le mélange constitué par 140 g d'amylnvinylcarbinol et 15 g de pyridine. L'addition dure 3 heures. On ajoute alors 200 cm³ d'eau, on extrait à l'éther, lave jusqu'à neutralité, sèche et distille. On recueille entre 73 et 77° sous 14 mm un produit qui d'après C.R.NOLLER et M.D.GIRVIN (44) contient 80 % de bromo-1 octène-2 et 20 % de bromo-3 octène-1.



Poids 185 g, soit un rendement de 89 %.

Deuxième phase:

On chauffe à reflux pendant 2 heures :

115 g de dérivé bromé
100 g d'acétate de sodium fondu
250 cm³ d'acide acétique

On chasse l'acide acétique sous vide et ajoute 500 cm³ d'eau, on extrait à l'éther, lave et distille. On recueille sous 12 mm

1/	79-80°	10 g
2/	90-92°	77 g

La fraction 1/ est constituée par l'acétate secondaire et l'acétate primaire se trouve dans la fraction 2/. Rendement 70 %.

Troisième phase : saponification.

On chauffe à reflux pendant 2 heures 44 g d'acétate primaire avec 200 cm³ de soude alcoolique contenant 10 g de soude.

On obtient ainsi 26 g d'octénol, soit un rendement de 75%.

E _{IO}	85-87°	G.SMETS donne	E ₄	74°
D ₄ ²⁰	0,843		D ₄ ²⁰	0,8428
N _D ²⁰	1,4452		N _D ²⁰	1,44464

R.M.	calculée	40,206
	observée	40,37

Dinitro-3-5 benzoate

Préparé suivant la technique habituelle, et recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 60° (bain de mercure).

Calculé pour C ₁₅ H ₁₈ O ₆ N ₂	N %	8,69
Trouvé		8,58-8,63

Préparation d'un alcool β -éthylénique

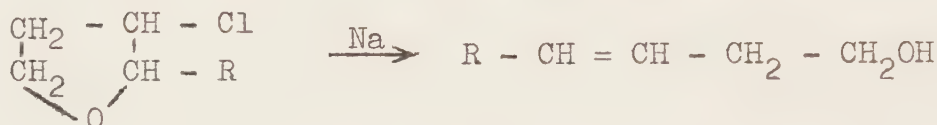
Bibliographie :

Il existe très peu de méthodes permettant d'obtenir les alcools du type



Ces alcools sont très intéressants car ils ont une odeur agréable. On les rencontre d'ailleurs dans certains produits naturels.

La méthode de préparation la plus importante est celle de H.NORMANT (45). Cet auteur traite par le sodium les composés du type



L.RUZICKA et H.SCHINZ (46) réduisent les esters éthyliques correspondants par le sodium et l'alcool.

Nous ne citerons que ces auteurs, la description des autres procédés de préparation des alcools β -éthyléniques étant faite dans certains ouvrages (47).

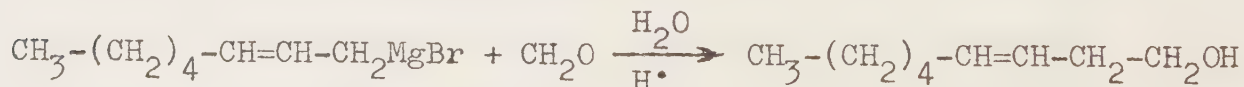
Il nous a donc paru intéressant de les synthétiser à partir de nos alcools α -éthyléniques. Nous nous sommes adressé à l'octène-2 ol-1, pour obtenir le nonène-3 ol-1, alcool inconnu.

Principe de la méthode :

On transforme tout d'abord l'octénol en bromo-1 octène-2 par l'acide bromhydrique :



On fait ensuite le bromure d'octénylmagnésium que nous condensons avec le trioxyméthylène



Opérations :

a) préparation du bromure

Appareil : appareil à distillation ordinaire.

On mélange 54 g d'octénol à 100 g du mélange azéotropique HBr, H₂O (E = 126° - 47 % de HBr) et on entraîne lentement à la vapeur d'eau. Après décantation et lavage on obtient 45 g de bromure, passant à 72-74° sous 12 mm. Rendement 56 %. Blanche GREDY(36) qui a montré que dans cette préparation, il se forme un mélange de cis et de trans (85 %) donne

$$\text{N}_D^{22} \quad 1,4695 \quad \text{D}_4^{24} \quad 1,109$$

b) condensation

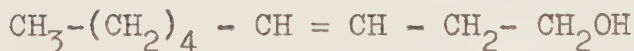
On prépare le bromure d'octénylmagnésium comme le chlorure d'allylmagnésium.

bromooctène	42 g
magnésium	16 g
éther	400 cm ³

On ajoute ensuite 7 g de trioxyméthylène (excès de 10 %). On chauffe à reflux 30 heures. On traite ensuite par la technique habituelle. Après deux distillations on obtient

1/	6 g de produit	85-87° sous	10 mm.
2/	15 g de produit	135-138° sous	11 mm.

Nonène-3 ol-1



Il constitue la fraction 1/ précédente, soit un rendement de 19 %.

Dinitro-3-5 benzoate

Préparé suivant la technique habituelle et recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 53° (bain de mercure)

Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ O ₆ N ₂	N %	8,33
Trouvé		8,20-8,30

Hexadécadiène-6-10 $C_{16}H_{30}$ 

Il constitue la fraction 2/ précédente, et provient de la duplication du radical octényle. Rendement 62 %.

E_{II}	135-138°		
D_4^{20}	0,793	R.M. calculée	75,154
		observée	75,13
N_D^{20}	1,4515		

donnent K.ZIEGLER, E.EIMERS, W.HECHELHAMMER et H.WILMS (48)

E_6	130°	$R_{5,5}$	133°
N_D^{20}	1,4523	N_D^{20}	1,4515
D_4^{20}	0,7907		

Remarque : l'octénol cis donnant un bromure trans, il est normal de supposer que le nonène-3 ol-1 est de configuration trans.

2 - CONDENSATION DU CHLOROBUTENOL AVEC LE PHENATE DE SODIUM

L'action du chlorobuténol sur le phénate de sodium doit nous conduire au phénoxy-4 butène-2 ol-1 suivant le schéma :



Nous avons déjà préparé ce composé par action du chloro-butynol sur le phénate de sodium suivie d'une semihydrogénation.

Technique:

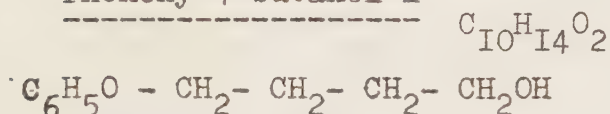
Nous avons employé la même technique et le même appareillage que dans le cas du chlorobutynol.

Phénol	27 g
Potasse pure	15 g
Alcool	150 cm ³
Chlorobuténol	28 g

On obtient ainsi sous 4 mm 21 g d'étheroxyde passant à 117-118° soit un rendement de 50 %.

E ₄	117-118°		
D ₄ ²⁵	1,077	R.M. calculée	47,48
N _D ²⁵	1,5434	observée	47,86

Phénoxy-4 butanol-1



Par hydrogénation catalytique, le phénoxybuténol conduit au phénoxybutanol déjà préparé par hydrogénation du phénoxybutynol (voir plus haut).

Phénoxybuténol	16 g
Alcool	100 cm ³
Volume d'hydrogène théorique	2,240 litres
absorbé	environ 2 litres.

La distillation nous donne 13 g de phénoxybutanol passant sous 11 mm à 147-148°. C'est un liquide incolore.

E ₁₁	147-148°
-----------------	----------

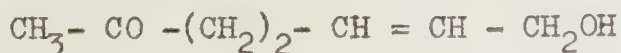
Paranitrobenzoate

Ce dérivé cristallisé préparé selon la technique habituelle et recristallisé dans l'alcool méthylique fond à 91° au bain de mercure. Ceci est en accord avec nos résultats antérieurs.

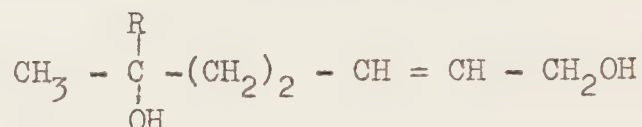
3 - CONDENSATION DU CHLOROBUTENOL AVEC L'ACETYLACETATE D'ETHYLE SODÉ

Introduction :

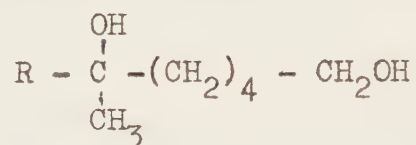
La condensation du chlorobuténol avec l'acétylacétate d'éthyle nous a paru intéressante car elle doit conduire à l'heptène-2 ol-1 one-6



dont la réduction de la fonction cétone soit par l'isopropylate d'aluminium, soit par les composés magnésiens mixtes, pourrait donner les glycols-1-6 éthyléniques totalement inconnus.



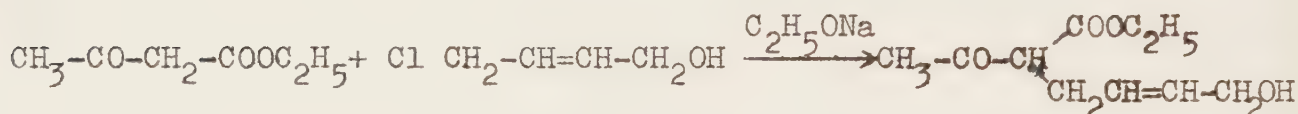
lesquels, par hydrogénation catalytique conduisent aux glycols saturés correspondants :



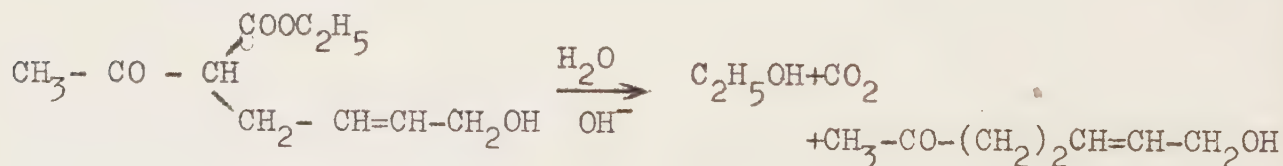
De plus, dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3$, il nous a paru intéressant de déshydrater le glycol en vue d'obtenir l'alcool δ -éthylénique inconnu qui devait posséder une odeur agréable.

a) condensation :

La réaction obéit au schéma suivant :



L'action d'une molécule de chlorobuténol sur une molécule d'acétylacétate d'éthyle nous donnant l'acétyl-2 hexène-4 ol-6 oate d'éthyle. Cet ester se transforme par saponification et décarboxylation en heptène-2 ol-1 one-6.



Première phase : préparation de l'ester.

Nous avons suivi la technique habituelle.

Alcool absolu	300 cm ³
Sodium	12 g
Acétylacétate d'éthyle	67 g
Chlorobuténol	56 g

L'addition est faite en refroidissant extérieurement. Le chlorure de sodium précipite aussitôt. On chauffe ensuite une heure au bain-marie. Après traitement, nous obtenons 85 g d'une huile jaune-rouge (théorie 105 g) qu'il nous a été impossible de distiller sous un vide de 2 mm.

Deuxième phase : saponification et décarboxylation.

Nous avons employé comme d'habitude une solution de carbonate 10 %

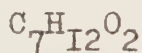
ester 60 g
carbonate de sodium 50 g dans 500 cm³ d'eau

On chauffe à reflux pendant 7 heures. La couche organique disparaît peu à peu.

Le cétol étant assez soluble dans l'eau, il est nécessaire de saturer la solution avec du chlorure de sodium et de faire plusieurs extractions à l'éther. On obtient ainsi 19 g de produit distillant à 130-132° sous 15 mm soit un rendement de 50 %.

Dans un essai où nous avons employé 2 molécules de chlorobuténol au lieu d'une, nous avons obtenu 54 % de rendement.

Heptène-2 ol-1 one-6



Liquide incolore, soluble dans l'eau

E _{I5}	130-132°		
D ₄ ²⁰	1,000	R.M. calculée	35,595
N _D ²⁰	1,4680	observée	35,60

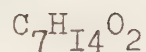
Semicarbazone

La semicarbazone est préparée suivant la technique habituelle. Etant soluble dans l'eau, il est nécessaire de concentrer la solution. Recristallisée dans l'acétate d'éthyle, elle fond à 154° au

bain de mercure.

Calculé pour $C_8H_{15}O_2N_3$	N %	22,70
Trouvé		22,78-22,80

Heptanol-1 one-6



Par hydrogénation catalytique du produit précédent, nous obtenons l'heptanol-1 one-6

Hepténolone	12 g
Alccol	100 cm ³
Volume d'hydrogène théorique	2,1 litres
absorbé	2 litres.

9 g d'heptanolone sont ainsi obtenus. Rendement 75 %. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau.

E_{I7}^{20}	133-134°	E_5	96-97°
D_4^{20}	0,965	R.M. calculée	36,06
N_D^{20}	1,4430	observée	35,65

Semicarbazone

La semicarbazone est elle aussi soluble dans l'eau. Recristallisée dans l'acétate d'éthyle, elle fond à 137° (bain de mercure et tube de Thiele)

Calculé pour $C_8H_{17}O_2N_3$	N %	22,46
Trouvé		22,53-22,80

A .FRANCKE, A.KROUPA, F.SCHWEITZER, M.WINISCHHOFER, H.KLEIN-LOHR, M.JUST, M.HACKL, J.V.REYHER et R.BADER (49) l'ont préparé à partir de l'acétylacétate d'éthyle et du benzoate de l'alcool butylique α -bromé.

R.GRIEGER et W.SCHNORRENBURG (50) ont appliqué une métho-

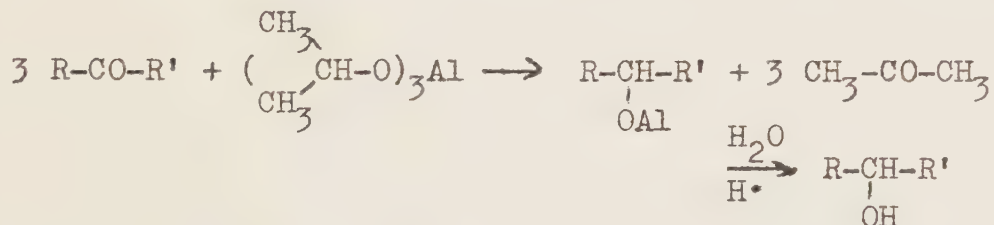
de analogue et donnent :

E_{I_2}	128-129°
Semicarbazone	F = 129°
Paranitrobenzoate	F = 33°

b) réduction de la fonction cétone des composés obtenus.

1/ réduction par l'isopropylate d'aluminium de l'heptène-2 ol-1 one-6

La technique de MEERWEIN-PONNDORF(51) appliquée à l'heptène-2 ol-1 one-6 doit conduire à l'heptène-2 diol-1-6 d'après le schéma :



Appareil :

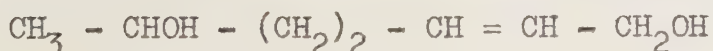
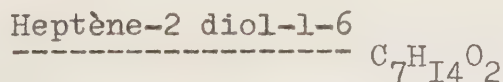
Ballon de 500 cm³ surmonté d'une colonne GADASKIN avec rétrogradation et réfrigérant.

Opérations:

On dissout 21 g (excès de 100 %) d'isopropylate d'aluminium dans 200 cm³ d'alcool isopropylique anhydre. On ajoute 20 g de cétole et on distille lentement l'acétone formée.

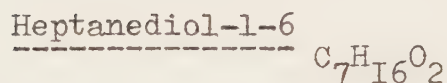
$E_{\text{acétone}}$	56°	E_{alcool}	82°
----------------------	-----	---------------------	-----

La température se maintient vers 60-65°. Au bout de 7 heures il ne se forme plus d'acétone. L'alcool isopropylique est alors chassé sous vide. On hydrolyse par une solution d'acide sulfurique dilué. Après plusieurs extractions à l'éther, on lave, sèche et distille. Cette réduction nous donne 16 g de glycol distillant à 118-120° sous 3 mm soit un rendement de 80 %.



c'est un liquide incolore, très légèrement visqueux.

E_3	118-120°		
D_4^{20}	0,983	R.M. calculée	37,109
N_D^{20}	1,4750	observée	37,016



L'hydrogénation sur nickel Raney du produit précédent conduit à l'heptane diol-1-6

Heptènediol	16 g	
Alcool	100 cm ³	
Volume d'hydrogène théorique	2,750 litres	
absorbé	environ 2,7 litres.	

On obtient 14 g de glycol distillant à 120-121° sous 4 mm, soit un rendement de 87 %.

C'est un liquide incolore très visqueux.

E_4	120-121°
N_D^{28}	1,4510

Diphényluréthane :

le diphényluréthane préparé selon la technique habituelle et recristallisé dans l'alcool éthylique fond à 98° au bain de mercure.

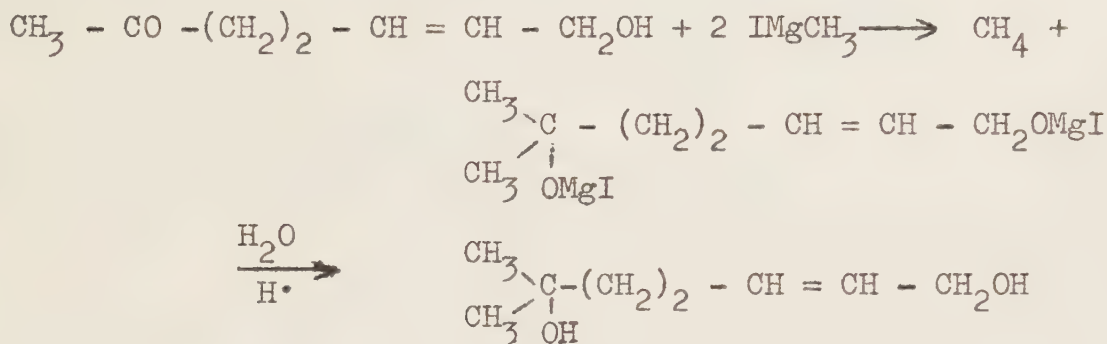
Ralph M. HILL et Homer ADKINS (52) ont préparé ce glycol par réduction catalytique de l'ε-cétoenanthoate d'éthyle sur le chromite de cuivre à 200-300 atmosphères et 250°. Ces auteurs donnent pour le diphényluréthane : F = 97-98°.

Calculé pour $C_{21}H_{26}O_4N_2$	N %	7,57
Trouvé		7,91-8,01

2/ réduction de l'heptènone par l'iodure de méthylmagnésium

Principe :

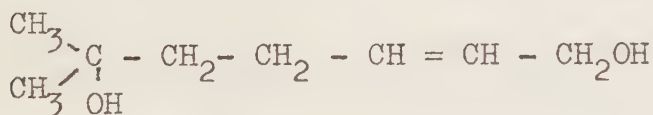
L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'heptènone conduit au méthyl-6 heptène-2 diol-1-6 d'après le schéma :



Opérations :

On prépare d'abord l'iodure de méthylmagnésium par la technique habituelle: action de 45 g d'iodure de méthyle sur 7,5 g de magnésium dans 200 cm³ d'éther anhydre. On ajoute alors 20 g de cétole goutte à goutte. Il y a précipitation abondante d'alcoolate magnésien mixte. On chauffe ensuite 3 heures au bain-marie. Après hydrolyse et lavage à la soude pour éliminer l'iode formé on obtient 4 g de glycol distillant à 110-111° sous 3 mm soit un rendement de 18 %. Ce faible rendement s'explique car l'alcoolate magnésien mixte du cétole est très peu soluble dans l'éther et en milieu hétérogène, l'iodure de méthylmagnésium peut difficilement attaquer la fonction cétone.

Méthyl-6 heptène-2 diol-1-6

C₈H₁₆O₂

C'est un liquide jaune pâle, légèrement visqueux.

E ₃	110-111°	pour C ₈ H ₁₆ O ₂	Calculé	Trouvé
N _D ²⁷	1,4720	C %	66,66	66,47
		H %	11,11	11,11

3/ réduction de l'hepténolone par le bromure de butylmagnésium.

L'action du bromure de butylmagnésium sur l'hepténolone conduit au méthyl-6 décène-2 diol-1-6

Opérations:

Première phase

Bromure de butyle	43 g
magnésium	7,5 g
éther anhydre	200 cm ³

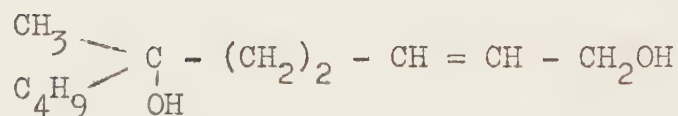
Deuxième phase :

Hepténolone	20 g
-------------	------

On obtient ainsi sous 3 mm 23 g de glycol soit un rendement de 79 %.

Méthyl-6 décène-2 diol-1-6

$C_{11}H_{22}O_2$



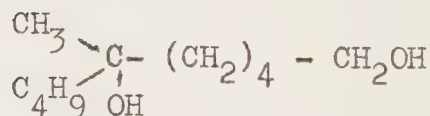
C'est un liquide jaune pâle, très visqueux.

E_D^{28}	140-142°
n_D^{28}	1,4730

Pour $C_{11}H_{22}O_2$	Calculé	Trouvé
C %	70,96	70,25
H %	11,82	11,89

Méthyl-6 décanediol-1-6

$C_{11}H_{24}O_2$



L'hydrogénation catalytique du produit précédent conduit au méthyl-6 décanediol-1-6.

Glycol éthylnique	23 g
alcool	100 cm ³
volume d'hydrogène théorique	2,8 litres
absorbé	environ 3 litres

On obtient ainsi 20 g de glycol distillant à 130-132° sous 2 mm, soit un rendement de 87 %.

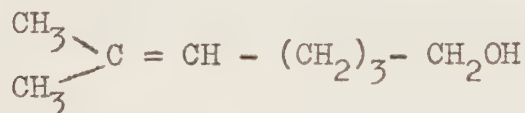
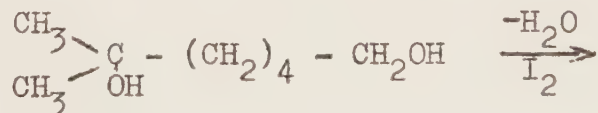
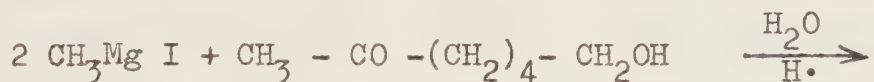
C'est un liquide incolore très visqueux.

E ₂	130-132°
N _D ²⁷	1,4600

Calculé pour	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	Trouvé
C %	70,21	70,30
H %	12,76	12,73

4/ réduction de l'heptanolone par l'iodure de méthylmagnésium

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'heptanolone nous conduit au méthyl-6 heptanediol-1-6 qui, par déshydratation donne le méthyl-6 heptène-5 ol-1. Schéma



Opérations:

Condensation -

Première phase:

Iodure de méthyle	105 g
Magnésium	17 g
Ether anhydre	300 cm ³

Deuxième phase : durée 5 heures

Cétol saturé 48 g

A la distillation, il ne nous a pas été possible d'isoler le glycol saturé. On obtient sous 4 mm 20 g de produit passant entre 70 et 105° qui doit comprendre un mélange de glycol, de cétole non transformé (l'alcoolate magnésien mixte est pratiquement insoluble) et de glycol saturé. Nous avons donc fait une déshydratation totale.

Déshydratation -

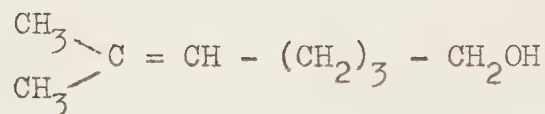
On distille lentement 20 g de mélange en présence d'un cristal d'iode. On décante l'eau formée et agite avec de la soude pour éliminer l'iode entraîné. Sous 16 mm on a les fractions suivantes:

1/	94-95°	9 g
2/	130-132	6 g

La fraction 2/ est constituée par l'heptanolone non transformée, la fraction 1/ constitue le

Méthyl-6 heptène-5 ol-1

$C_8H_{16}O$



C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, qui est donc obtenu avec 19 % de rendement.

E_{I6}	94-95°		
D_4^{20}	0,856	R.M. calculée	40,20
N_D^{20}	1,4510	observée	40,23
pour $C_8H_{16}O$	Calculé	Trouvé	
C %	75,00	75,47	
H %	12,50	12,48	

CINQUIEME CHAPITRE

Condensation du dichloro-1-4 butène-2 avec les cétones sodées

Bibliographie :

Le dichloro-1-4 butène-2 a été préparé pour la première fois en 1930 par I.E.MUSKAT et H.E.NORTHRUP (53) par action du thioïore sur le butadiène. Ce procédé a été ensuite repris un grand nombre de fois et fait l'objet de nombreux brevets.

Ensuite, K.MISLOW et H.M.HELLMAN (54) l'obtiennent par action du trichlorure de phosphore sur le butènediol en présence de pyridine, enfin, L.H.AMUNDSEN, R.H.MAYER, L.S.PITTS et L.A.MALENTACCHI(55) par action du chlorure de thionyle sur le butènediol en présence de pyridine.

Le dichlorobutène a été, en synthèse organique, bien moins employé que le dérivé dibromé. Nous citerons cependant: A.A.PETROV et N.P.SOPOV(56) qui obtiennent à partir de ce dérivé le chlorobutadiène par action de la potasse, et les éthéroxydes du butènediol par action des alcoolates.

R.Ya.LEVINA, V.R.SKVARCHENKO, Yu.B.KÂGAN et E.G.TRESHCHOVA (57) étudient l'action des composés organo-magnésiens mixtes.

M.W.FARLOW (58) en prépare le dinitrile par action du cyanure cuivreux en présence d'acide cyanhydrique.

Ch.D.HURD et E.H.ENSOR (59) le condensent avec la triméthylamine. Enfin, AMUNDSEN et ses collaborateurs (55) le font réagir sur l'ammoniac, l'ortophtalimide, le sulfocyanure de potassium et les amines.

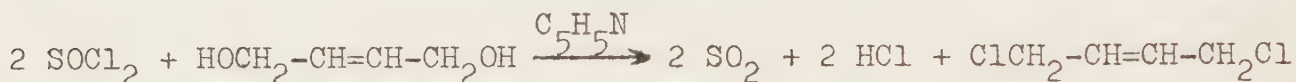
Nous citerons toutefois pour le dérivé dibromé Glenn. S.KINNER, G.LIMPEROS et R.H.PETTEBONE (60). Ces auteurs le condensent avec la malonate d'éthyle sodé et prétendent obtenir un dérivé cyclopenténique alors que R.W.KIERSTEAD, R.P.LINSTEAD et R.C.L.WEEDON(61) obtiennent un dérivé vinylcyclopropylique. De plus, ces derniers auteurs l'ont condensé avec le cyanoacétate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle et obtiennent des cycles analogues.

Préparation du dichloro-1-4 butène-2

Nous avons adopté la méthode de L.H.AMUNDSEN et ses collaborateurs.

Principe

Action de 2,4 molécules de chlorure de thionyle sur une molécule de butènediol en présence de pyridine dans l'éther anhydre.



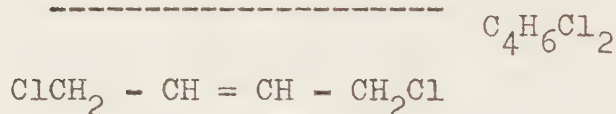
Opérations:

Nous employons le même appareillage et les mêmes conditions que pour le chlorobuténol:

Butènediol	200 g
Pyridine	340 cm ³
Ether	300 cm ³
Chlorure de thionyle	330 cm ³

L'addition dure 4 heures, la température étant maintenue entre 0 et + 10°. On obtient ainsi à la distillation 237 g de produit passant sous 13 mm à 45-48° soit un rendement de 83 %.(AMUNDSEN donne 51%)

Dichloro-1-4 butène-2

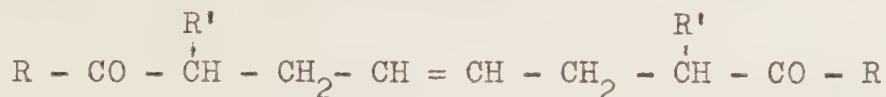


Il s'agit là du dérivé cis comme l'a prouvé L.H.AMUNDSEN. C'est un liquide incolore d'odeur piquante et lacrymogène :

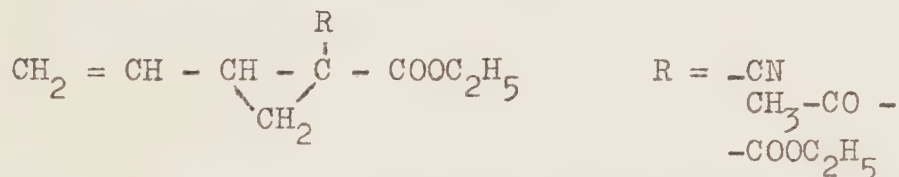
E ₁₃	45-48°		
D ₄ ²⁵	1,191	E ₂₂	59-62° (AMUNDSEN)
N _D ²⁵	1,4891		

Condensation du dichlorobutène sur les cétones sodées

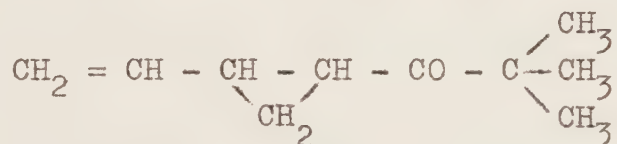
Par action du dichlorobutène sur les cétones sodées, nous n'avons pas obtenu les composés attendus du type



Ainsi, dans le cas de la pinacolone, nous n'avons pas trouvé le composé attendu qui doit avoir un point d'ébullition très élevé, mais une notable quantité d'un produit distillant assez bas (70° sous 12 mm). Nous avons donc fait un rapprochement avec l'étude faite par KIERSTEAD et ses collaborateurs (61) qui obtiennent par condensation du dibromobutène avec le malonate d'éthyle et les esters cyano et acétylacétiques, des dérivés du vinylcyclopropane.



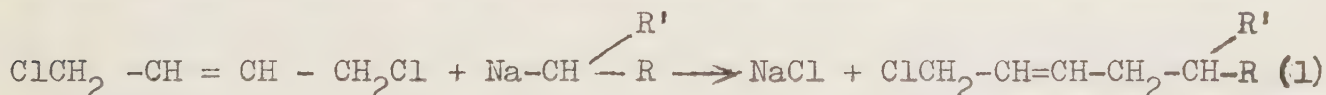
Ainsi, dans le cas de la pinacolone sodée, nous aurions la tertibutyl (vinylcyclopropyl) cétone :



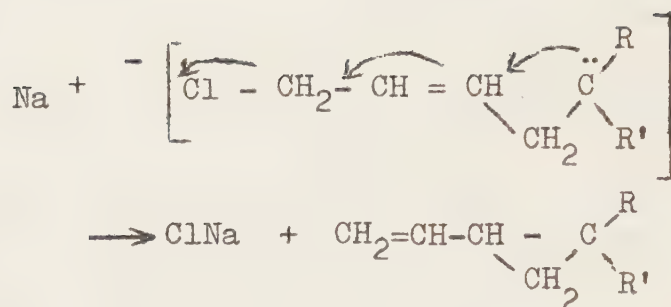
Mécanisme

Pour le mécanisme, nous en référons à l'explication donnée par KIERSTEAD et ses collaborateurs :

Le dichlorobutène se condenserait normalement avec le dérivé sodé avec élimination d'halogénure de sodium suivant le schéma :



Le dérivé sodé de (1) se formerait et par suite de la perte d'une molécule d'halogénure de sodium, il y aurait réarrangement de la molécule, ce que l'on peut représenter par



Nous avons démontré la constitution de ce produit par hydrogénation catalytique et ozonolyse. En effet, par hydrogénation catalytique sur nickel Raney dans le cas où la molécule comprendrait deux doubles liaisons $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$, on doit absorber deux molécules d'hydrogène. Or, nous avons constaté qu'il n'y avait absorption que pour 1,5 double liaison. Dans le cas du vinylcyclopropane, Van VOLKENBURGH, GREENLEE, DERFER et BOORD (62) ont constaté que l'hydrogénation sur nickel Raney donne un mélange de vinylcyclopropane et de n-pentane, ce qui, dans notre cas, expliquerait l'absorption excédentaire d'hydrogène. Pour qu'il n'y ait pas de fission, il faut employer le chromite de cuivre avec un promoteur au baryum (63). Pour que la fission soit totale, il faut hydrogéner sur catalyseur d'Adam (oxyde de platine).

Par ozonolyse, nous avons mis en évidence l'existence d'une double liaison terminale $\text{CH}_2 =$.

Partie expérimentale

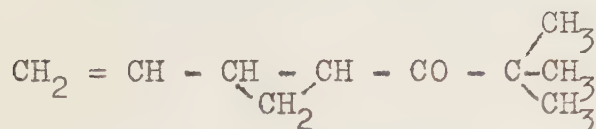
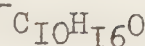
1/ Condensation avec la pinacolone sodée

Dans une première phase, on prépare la pinacolone sodée par la technique habituelle.

pinacolone	80 g
amidure de sodium 90%	35 g
éther anhydre	300 cm ³

On chauffe à reflux pendant 5 heures. On ajoute alors 49 g de dichlorobutène. Il n'y a pas de réaction visible. On chauffe pendant 8 heures et traite de la manière habituelle. On obtient ainsi 59 g de produit, passant à 64°-72° sous 12 mm. Par une nouvelle distillation, on obtient 49 g passant à 68-72° sous 12 mm, soit un rendement de 70 %.

Tertiobutyl(vinycyclopropyl) cétone



C'est un liquide incolore qui ne donne ni d'oxime ni de semicarbazone.

E_{I_2}	68-72°		
D_4^{20}	0,878	R.M. Calculée	45,724
N_D^{20}	1,4555	Observée	47,0

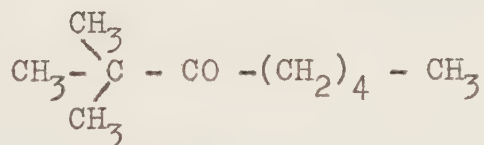
a) hydrogénation sur nickel Raney

Par hydrogénation de 15 g de produit, dans 100 cm³ d'alcool, il a été absorbé 2,8 litres d'hydrogène contre 2,240 en théorie.

On obtient à la distillation, les fractions suivantes:

1/	62-64°	10 mm	4 g
2/	68-69°	-	4 g
3/	69-72°	-	4 g

La fraction 2/ paraît être constituée par la tertiobutyl-amylicétone



Semicarbazone:

La semicarbazone préparée par la méthode habituelle et recristallisée dans l'alcool méthylique fond à 139°.

F = 139° au bain de mercure.

Calculé pour $C_{11}H_{23}O N_3$	N %	19,71
Trouvé		19,50

La fraction 3/ paraît être l'éthylcyclopropyltertiobutyl-cétone.

b) hydrogénation sur catalyseur d'Adam.

On place dans la fiole à hydrogéner :

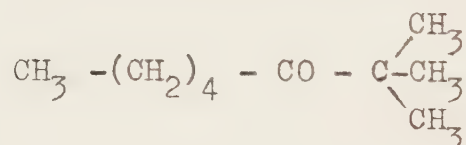
oxyde de platine	0,2 g
cétone	15 g
alcool	200 cm ³

Au bout de 2 à 3 minutes, le catalyseur vire du brun au noir. 3,2 litres d'hydrogène sont rapidement absorbés (théorie : 4,480 litres) il y a alors prise en grumeaux du catalyseur qui se colle aux parois et arrêt brusque de l'hydrogénation.

On obtient après traitement 8 g de produit distillant à 84-86° sous 17 mm.

N-amyltertiobutylcétone

C₁₀H₂₀O



Liquide,

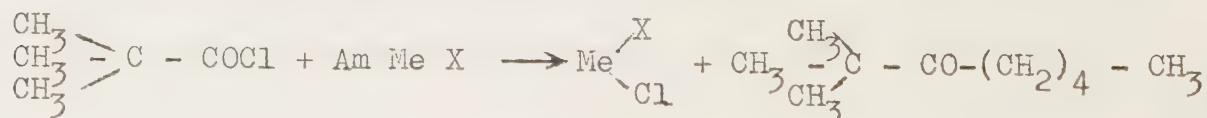
E _{I7}	84-86°	
D ₄ ²⁰	0,834	R.M. calculée 48,39I observée 48,00
N _D ²⁰	1,4265	

Semicarbazone:

La semicarbazone préparée par la technique habituelle fond à 139° (bain de mercure)

Calculé pour C ₁₁ H ₂₃ O N ₃	N %	19,71
Trouvé		19,82-19,86

LOCQUIN, et L.LEERS (64) puis L.LEERS (65) et enfin F.C. WHITMORE, R.E.MEYER, G.W.PEDLOW et J.R. et A.H.POPKIN (66) l'ont préparée par action du dérivé organométallique d'un halogénure d'amyne sur le chlorure de l'acide pivalique

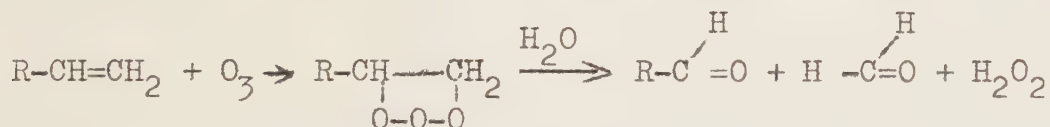


F.C.WHITMORE, C.L.I.NOLL et V.C.MEUNIER (67) l'ont préparée à partir de l'amide du même acide. Ces auteurs donnent

E_{IO}	72°			}	LEERS
D_4^O	0,843				
Semicarbazone : F = 139-140°					
E_{I8}	86-88°	E_{760}	184-185°	{	WHITMORE
N_D^{20}	1,4336	N_D^{20}	1,4219		

Ozonolyse

Par action de l'ozone sur un radical vinylique il y a formation de formaldéhyde suivant le schéma:



On place 0,1 g de produit dans 20 cm³ d'acide acétique. On refroidit par un mélange glace-sel et on fait passer dans la solution un courant d'oxygène et d'ozone pendant un quart d'heure.

a) 1 cm³ de la solution est dilué avec 20 cm³ d'eau, on ajoute quelques gouttes de cette solution et $\frac{1}{2}$ cm³ d'acide chlorhydrique dans 2 cm³ du réactif de Gross-Bohle. Au bout de 10 minutes, il se forme une coloration rose qui s'intensifie peu à peu: test positif.

b) quelques gouttes de la solution sont diluées par 1 cm³ d'eau. On ajoute un cristal de résorcinol. On fait couler le long de la paroi de l'acide sulfurique concentré. Il se forme un anneau rouge.

Il y a donc bien dans la molécule existence d'une double liaison terminale.

2/- Les condensations avec d'autres cétones sodées telles que la méthyléthylcétone ne donnent que des résines et des produits de condensation de la méthyléthylcétone sur elle-même. Il semble donc y avoir déchlorhydratation totale du dichlorobutène et condensation du butadiène formé sur lui-même.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons mis en oeuvre quelques dérivés chlorés non saturés tels que le dichlorobutyne, le chlorobutynol, le chlorobuténol et le dichlorobutène et nous avons étudié leur comportement vis à vis des composés sodables et des composés organomagnésiens mixtes.

1°/-Nous avons tout d'abord étudié la réactivité de nos dérivés chlorés. Pour ce faire nous avons fait réagir le chlorobutynol, le chlorobuténol et le dichlorobutyne avec l'iodure de potassium et nous avons mesuré les vitesses de réaction de ces différents composés. Nous avons pu en déduire que le chlorobuténol est plus réactif que le chlorobutynol. D'autre part, nous avons démontré que la réaction du dichlorobutyne avec l'iodure de potassium obéit à une réaction du second ordre.

2°/-Nous avons démontré que si le dichlorobutyne réagit normalement avec les esters acétylacétiques en donnant des dicétones 1-8 monoacétyléniques il conduit avec les cétones sodées à des α -glycols bitertiaires diacétyléniques. Nous avons pu ainsi par une méthode simple, très rapide, préparer différents glycols qui par saturation par l'hydrogène nous ont conduit aux glycols saturés correspondants.

3°/-Nous avons préparé avec des rendements acceptables le chloro-4 butyne-2 ol-1 et son acétate et les avons fait réagir avec les phénates alcalins et les amines secondaires. Ils réagissent normalement en donnant respectivement les aryloxybutynols et les diacylaminobutynols. Dans ce dernier cas il est à remarquer que la méthode proposée est très intéressante car elle n'exige pas la préparation d'alcools α -acétyléniques vrais qui sont très difficiles à obtenir.

4°/-Etant donné que nous avons pu obtenir le chlorobutynol avec assez de facilité, nous avons pensé préparer par une méthode analogue le chloro-4 butène-2 ol-1. Ce composé nous a permis de préparer:

a)-des alcools primaires α -éthyléniques dont nous avons prouvé la configuration cis. Cette méthode est très générale et permet d'obtenir tous les alcools primaires α -éthyléniques désirés.

b)-des glycols primaires-tertiaires 1-6 éthyléniques par condensation avec l'acétylacétate d'éthyle sodé. En effet par saponification et décarboxylation nous obtenons l'Heptène-2 ol-1 one-6 qui par action des composés organomagnésiens mixtes conduit aux glycols attendus.

5°/-Il a été trouvé à l'aide des résultats publiés par Kierstead et ses collaborateurs que la condensation du dichloro-1-4 butène-2 avec la pinacolone sodée conduit à des dérivés du vinylcyclopropane, soit, dans notre cas, la tertiobutyl (vinylcyclopropyl) cétone. Ce composé donne bien, comme prévu, par hydrogénation sur catalyseur d'Adam la n-amyltertiobutylcétone déjà décrite. En outre, par ozonolyse nous avons pu montrer l'existence d'une double liaison terminale.

6°/-Les composés nouveaux préparés sont décrits dans les tableaux ci-joints.

COMPOSES NOUVEAUX

78

Composés	Formule	F	E _b	D ₄ ^t	N _D ^t
Dicétone:					
-Décyne-5 dione-2-9 et sa	C ₁₀ H ₁₀ O C ₁₀ H ₁₀ O ₂	29°	123/5	0,985/25	1,4666/25
Dioxime	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	146°			
Diesters éthyliques:					
-Diéthyl-2-7 diacétyl 2-7 octyne-4 dioïque et sa	C ₂₀ H ₃₀ O ₆ C ₂₂ H ₃₀ O ₆ N	186°	182-188/4	1,044/25	1,4630/25
Disemicarbazone	C ₂₂ H ₃₆ O ₆				
-Dibutyl-2-7 diacétyl- 2-7 octyne-4 dioïque et sa	C ₂₄ H ₃₈ O ₆ C ₂₆ H ₄₄ O ₆ N	164°	195-207/5		
Disemicarbazone					
Glycols:					
-Diméthyl-3-8 décane diol-3-8	C ₁₂ H ₂₆ O C ₁₄ H ₂₂ O	49°	145-6/12		
-Diméthyl-4-9 dodéca- diyne-5-7 diol-4-9	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	76°			
-Diméthyl-4-9 dodécane diol-4-9	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	66	161-2/11		
-Diéthyl-3-8 décadine- 4-6 diol-3-8	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	118°	154-6/5		
-Hexaméthyl-2-2-3-8-9- 9 décanediol-3-8	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	136°			
-Di(cyclohexylol 1')	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	103°			

Alcools:					
-Méthyl-7 octène-2 ol-1 cis	C ₉ H ₁₈ O	93-95/12	0,850/20	1,4495/20	
-Heptadiène-2-6 ol-1	C ₇ H ₁₂ O	73-76/12	0,873/20	1,4626/20	
-Nonène-3 ol-1	C ₉ H ₁₈ O	85-87/10			
-Méthyl-6 heptène-5 ol-1	C ₈ H ₁₆ O	94-95/16	0,856/20	1,4510/20	
Dinitro-3-5 benzoates de:					
-Hexène-2 ol-1 cis	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₆	52°			
-Heptène-2 ol-1 cis	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₆	45°			
-Octène-2 ol-1 cis	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₆	45°			
- - - trans	-	60°			
-Méthyl-7 octène-2 ol-1	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₆	33°			
-Nonène-3 ol-1	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₆	53°			
Glycols(suite):					
-Heptène-2 diol-1-6	C ₇ H ₁₄ O ₂	118-120/3	0,983/20	1,4750/20	
-Méthyl-6 heptène-2 diol-1-6	C ₈ H ₁₆ O ₂	110-111/3		1,4720/27	
-Méthyl-6 décène-2 diol-1-6	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	140-142/3		1,4730/28	
-Méthyl-6 décanediol- 1-6	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	130-132/2		1,4600	

Divers :

-Acétate du chloro-4 butyne-2 ol-1	C ₆ H ₇ OCl ₂		94/12	1,115/25	1,4703/25
-Phénoxy-4 butyne-2 ol-1 et son phényluréthane	C ₁₀ H ₁₀ O ₂		161-2/10		
et son					
Acétate	C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N	77°			
-Phénoxy-2 butène-2 ol-1	C ₁₂ H ₁₂ O ₃ C ₁₀ H ₁₀ O ₂		135-6/3 115/3	1,079/25	1,5425/25
-Paracrésoxy-4 butyne -2 ol-1	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	38°	144-5/3	1,090/25	1,5470/25
-Phényluréthane	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N	88°			
-Paracrésoxy-4 butène -2 ol-1	C ₁₁ H ₁₄ O ₂		131-4/3	1,058/25	1,5380/25
-Paracrésoxy-4 butanol- 1 et son	C ₁₁ H ₁₆ O ₂		127/3	1,029/25	1,5201/25
Phényluréthane	C ₁₈ H ₂₁ O ₃ N	78°			
-Méthylanilino-1 butyne -2 ol-4 et son	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N		177/10	1,084/25	1,5790/25
Phényluréthane	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₂	70°			
-Heptène-2 ol-1 one-6 et sa semicarbazone	C ₇ H ₁₂ O		130-132/15	1.000/20	1,4680/20
-Tertiobutyl(vinylcy- clopropyl)cétone	C ₈ H ₁₅ O ₂ N ₃ C ₁₀ H ₁₆ O	154°	68-72/12	0,878/20	1,4555/20

BIBLIOGRAPHIE

- I - CONANT et KIRNER J.Am.Chem.Soc. 1924-46-232
 CONANT et HUSSEY J.Am.Chem.Soc. 1925-47-476
 CONANT KIRNER et HUSSEY J.Am.Chem.Soc. 1925-47-488
- 2 - COLONGE et GELIN Thèse LYON 1954
- 3 - JOZITSCH J.soc.chim.phys.Russie 38-252-1906
- 4 - LESPIAU An.Chim.(8)-27-171 (1912)
- 5 - DUPONT An.Chim.(8)-30-492 (1918)
- 6 - LESPIAU C.R.158-708-(1914)
 An.Chim. (9) 2-286-(1914)
- 7 - REPPE B.F. 841.500
 D.R.P. 725.326
 726.714
- 8 - JOHNSON J.Chem.Soc.(1946)-1009,1014
- 9 - LEVINA, SHABAROV, SKVARCHENKO, J.Gen.Chem.20-294,9 (1950)
 Doklady Akad Nauk.U.R.S.S.84-
 509,512 (1952)
- 10 - HERBERTZ Chem.Ber. 85-475,482 (1952)
- 11 - ARMITAGE, JONES et WHITING, J.Chem.Soc.1951-44,7
- 12 - SCHUBERT, Th.LIDDICOET, LANKA, J.Am.Chem.Soc.1954-76-1929
- 13 - FRASER, RAPHAEL J.Chem.Soc.1952-226
- 14 - GRESSIER Thèse Toulouse (1952)
- 15 - BLAISE, KOEHLER C.R.148-491-(1909)
 Bull.Soc.Chim.Fr.(4)-5-691-(1909)
- 16 - HEILBRON, JONES, RAPHAEL J.Chem.Soc.1943-261,264
- 17 - JONES, MARSZAK, BADER J.Chem.Soc.1947-1578^a
- 18 - I.G.E.FARBEN F.P. 765.469
- 19 - BOUVET Bull.Soc.Chim.Fr.1915-(4)-17-206
- 20 - JONES, ZAL'KIND, AIZIKOVICH J.Gen.Chem.Russie 1937-7-227
- 21 - KUHN, WALLENFELLS Ber.1938-71-1889
- 22 - DUPONT, DULOU, LEFEBVRE Bull.Soc.Chim.1954-816
- 23 - MARVEL, TANENBAUM J.Am.Chem.Soc.1922-44-2645
- 24 - JONES, MARSZAK, BADER J.Chem.Soc.1947-1578

- 25 - MARSZAK, MARSZAK-FLEURY Mém.Serv.Chim.Etat (Paris)
1948-34-419, 22
- 26 - MARSZAK, DIAMENT, GULIMONT Mém.Serv.Chim.Etat (Paris)
1950-35-67, 74
- 27 - GROXALL, MELAMED U.S. 2.582.748 15 Janv.1952
- 28 - SZARVASI Bull.Soc.Chim.1949-647, 9-16
- 29 - PETROV J.Gen.Chem.1938-8-131, 40
- 30 - KADESCH J.Am.Chem.Soc.1946-68-46
- 31 - EVANS, OWEN J.Chem.Soc.1949-239, 241
- 32 - ARBUZOV, ZOROASTROVA Compl.ro.acad.sci.1946-53-41, 4
- 33 - PREVOST Ann.Chim.(10)-10-172, 175-(1928)
- 34 - BOUIS Ann.Chim.1928-10-410
- 35 - GREDY C.R.1936-202-322-
Bull.Soc.Chim.1936-(5)-3-1093
- 36 - SMETS Trav.Lab.Chim.Gén.Univ.Louvain
1942-1947
Acad.Roy.Belg.Classe Sci., Mem.
1947-21-3-, 72
- 37 - FREEDMAN, BECKER J.Am.Chem.Soc.1951-73-2366
- 38 - DELABY Bull.Soc.Chim.1926-39-1575
- 39 - FREEDMAN, BECKER J.Org.Chem.1951-16-1701, 11
- 40 - SEMENIUK, JENKINS J.Am.Pharm.Assoc.sci.1948-37-118, 121
- 41 - HILLYER, EDMONDS Phillips petroleum Co.U.S.2.583.426
- 42 - NAZAROV, SHMONINA J.Gen.Chem.U.R.S.S.1950-1107, 13
- 43 - BACON, FARMER J.Chem.Soc.1937-2-1072
- GARNIER Thèse LYON 1947
- 44 - NOLLER, GIRVIN J.Am.Chem.Soc.1937-57-606
- 45 - NORMANT C.R.1948-226-733
- 46 - RUZICKA, SCHINZ Helv.Chim.Act.1934-17-1592, 1601
- 47 - Soap.Perfumery & Cosmetics R.W.Moncrieff 1949-22-716, 8
BOHNSACK Fette U.Seifen, 1950-52-30, 4
- 48 - ZIEGLER, EIMERS, **HECHELHAMMER**
WILMS Ann.1950-567-43, 96
- 49 - FRANCKE, KROUPA, SCHWEITZER,
WINISCHHOFER, KLEIN-LOHR,
JUST, HACKL, REYHER, BADER Monatsh 1936-69-167, 203
- 50 - GRIEGER, SCHNORRENBURG Ann.1948-560-141, 8
- 51 - MEERWEIN, SCHMIDT, AN.
PONNDORF Z.Angew.Chem.1926-39-138

- 52 - HILL, ADKINS J. Am. Chem. Soc. 1938-60-1033, 1035
- 53 - MUSKAT, NORTHRUP J. Am. Chem. Soc. 1930-52-4043
U.S. 2.038.593
- 54 - MISLOW, HELIMAN J. Am. Chem. Soc. 1951-73-244
- 55 - AMUNDSEN, MAYER, PITTS, MALENTACCHI, J. Am. Chem. Soc. 1951-73-2118
- 56 - PETROV, SOPOV J. Gen. Chem. U.R.S.S. 1945-15-981
J. Gen. Chem. - 1947-17-1105
- 57 - LEVINA, SKVARCHENKO, KAGAN,
TRESHCHOVA J. Gen. Chem. 1949-1962-19
- 58 - FARLOW U.S. 2.518.608
- 59 - HURD, ENSOR J. Am. Chem. Soc. 1950-72-5135
- 60 - KINNER, LIMPEROS, PETTEBON J. Am. Chem. Soc. 1950-72-1648
- 61 - KIERSTEAD, LINSTAD, WEEDON J. Chem. Soc. 1952-3610
1952-1799
- 62 - VOLKENBURGH, GREENLEE,
DERFER, BOORD J. Am. Chem. Soc. 1949-71-3595
- 63 - SLABEY, WISE Natl. Advisory Comm. Aeronautics,
Tech. Note 2258-9-(1951)
- 64 - LOCQUIN, LEERS C.R. 1924-178-2095
- 65 - LEERS Bull. Soc. Chim. 1926-39-651, 5
- 66 - WHITMORE, MEYER, PEDLOW,
POPKIN J. Am. Chem. Soc. 1948-60-2788
- 67 - WHITMORE, NOLL, MEUNIER J. Am. Chem. Soc. 1939-61-683, 684
- 68 - KRZIKALLA et E. WOLDAN Ger. 857.369 - 1952

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	I
PREMIER CHAPITRE : Réactivité des dérivés chlorés employés..	2
DEUXIEME CHAPITRE : Etude du dichloro-1-4 butyne-2	7
Préparation	9
I/- Condensations avec les esters acétylacétiques	II
A) Avec l'acétylacétate d'éthyle	II
B) Avec l'ethylacetylacetate d'ethyle.....	I5
C) Avec le Butylacetylacetate d'ethyle	I6
2/- Condensations avec les cétones sodées	I7
Partie expérimentale	20
TROISIEME CHAPITRE : Etude du chloro-4 butyne-2 ol-1	30
Préparation	30
Préparation de son acétate	32
I/- Condensations avec les phénates alcalins	33
2/- Condensations avec les amines secondaires	38
QUATRIEME CHAPITRE : Etude du chloro-4 butène-2 ol-1	43
Préparation	44
I/- Condensations avec les composés organomagnésiens mixtes	45
Mécanisme	46
Isomérisation	47
Partie expérimentale	49
Préparation de l'octénol trans	55
Préparation d'un alcool β éthylénique	57
2/- Condensation avec le phénate de sodium	59
3/- Condensation avec l'acétylacétate d'ethyle	60
a) Hepténolone	62
b) Réduction de la fonction cétone :	

1- Par l'isopropylate d'aluminium.....	64
2- Par l'iodure de méthylmagnésium	66
3- Par le bromure de butylmagnésium	67
4- Réduction de l'heptanolone par l'iodure de méthylmagnésien	68
 CINQUIEME CHAPITRE : Etude du dichloro-1-4 butène-2	70
Préparation	71
Partie expérimentale	73
Ozonolyse	76
 CONCLUSIONS GENERALES	77
 LISTE DES COMPOSÉS NOUVEAUX	78
 LISTE BIBLIOGRAPHIQUE	81

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L' ANALYSE ELECTROGRAPHIQUE

Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. M.PRETTRE

J.COLONGE

R.PÂRIS

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lyon ,

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 29 Novembre 1954

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

ALLIX

-----:-----

